

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

МАШИНЫ

ЭНЕРГИЯ

ЭНТРОПИЯ

Дж. Фен

ENGINES, ENERGY and ENTROPY

A Thermodynamics Primer

JOHN B. FENN
Yale University

W.H. Freeman and Company
New York, San Francisco, 1982

Дж. Фен

МАШИНЫ ЭНЕРГИЯ ЭНТРОПИЯ

Перевод с английского
канд. физ.-мат. наук
М. Ю. Новикова

под редакцией
д-ра физ.-мат. наук
проф. Ю. Г. Рудого



МОСКВА «МИР» 1986

ББК 22.317

Ф 42

УДК 536

Фен Дж.

Ф 42 Машины, энергия, энтропия: Пер. с англ.— М.: Мир, 1986.— 336 с., ил.

Книга американского автора представляет собой вводный курс термодинамики. Рассматриваются как основные ее принципы, так и некоторые технические приложения. Изложение ведется на уровне, доступном широкому кругу читателей.

Предназначена для студентов нефизических специальностей, изучающих техническую термодинамику, инженеров, преподавателей физики и школьников-старшеклассников.

Ф $\frac{1704020000-021}{041(01)-86}$ 55—86, ч. 1

ББК 22.37
530.1

Редакция литературы по физике

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Физические явления и процессы, связанные с получением, передачей, преобразованием и использованием энергии в различных формах, неизменно привлекают внимание физиков и инженеров и непосредственно затрагивают каждого человека. Особую актуальность эти вопросы приобрели в последние годы, когда потребность в энергии для дальнейшего научно-технического прогресса продолжает расти, а потенциальные запасы традиционных источников энергии оказываются весьма ограниченными (в этой связи иногда говорят даже об «энергетическом кризисе»). В нашей стране в соответствии с решениями XXVI съезда КПСС в 1983 г. принята Энергетическая программа, определяющая научно обоснованную стратегию энергетического обеспечения дальнейшего развития советской экономики. При этом предусматривается, в частности, ускоренное развитие ядерной энергетики, более полное освоение гидроресурсов, вовлечение в энергобаланс нетрадиционных возобновляемых источников энергии (в том числе геотермальной энергии, энергии океана, атмосферы и солнечной энергии). Большое внимание в Энергетической программе уделено вопросам внедрения безотходных и энергосберегающих технологий, повышения эффективности использования топлива и энергии (в том числе на всех видах транспорта). Одновременно ставится задача максимально бережного отношения к окружающей среде, учет экологических ограничений и требований при обосновании и выборе технических решений.

В связи с этим для очень широкого круга специалистов, занятых в народном хозяйстве, и студентов почти всех технических специальностей становится особенно актуальным ясное понимание физических основ современной энергетики — прежде всего основ термодинамики — и умение свободно владеть ими. Для многих читателей, не связанных профессионально с техникой, может представить интерес физический анализ явлений, часто встречающихся в повседневной практике (например, обогрев и вентиляция помещений, защитные свойства одежды, качество автомобильного горючего и т. п.). Именно этим целям отвечает предлагаемая вниманию советского читателя книга

профессора Йельского университета (США) Дж. Б. Фена. Эта книга основана на более чем 20-летнем опыте преподавания и является разносторонней, многоплановой и во многом необычной. Прежде всего она не столько вооружает читателя методикой термодинамических расчетов, сколько разъясняет глубокий смысл основных понятий и законов термодинамики, подчеркивает эвристические принципы, лежащие в ее основе.

В книге Фена в отличие от большинства известных руководств, трактующих термодинамику как формальную (или даже аксиоматическую) дисциплину, акцент сделан на эмпирический, индуктивный характер возникновения ее основных понятий (работы, теплоты, температуры и т. п.). Автору удалось передать волнующую (а подчас и драматическую) историю преодоления заблуждений, рождения и становления новых по сравнению с механикой физических понятий. В книге наглядно показано, каким образом развитие термодинамики как части физики стимулировалось потребностями развития техники. Книга обладает рядом методических достоинств; в частности, автор на основе своего опыта объяснил многие вопросы, обычно вызывающие затруднения при первоначальном знакомстве с предметом (например, физический смысл энтропии, понятия системы, окружения, различных видов границ и процессов).

При этом, разумеется, книга ни в коей мере не заменяет систематического учебного пособия. По стилю и характеру изложения она приближается к пока еще, к сожалению, редкому жанру «научной хрестоматии», характеризующемуся свободным построением, не перегруженным терминологией языком и весьма умеренным использованием математического аппарата (по существу на «школьном» уровне). Следует отметить, что даже здесь автор находит свой оригинальный подход, помогая читателю преодолеть трудности «путешествия по стране логарифмов». Этой теме посвящено специальное приложение; в двух других приложениях подробно освещаются вопросы метрологии (системы единиц, способы измерения давления и т. п.), а также дано подробное доказательство существования энтропии у любой физической системы (а не только у идеального газа, как это показано в гл. 12). Книга насыщена многочисленными и разнообразными примерами, интересными историческими экскурсами, снабжена четкими и содержательными рисунками подчас полушутливого характера с «пещерным человечком» Чарли и остроумными афористичными подписями в стихотворной форме¹⁾. Однако все это отнюдь не означает, что книга Фена представляет собой «легкое чтение» — скорее она носит характер вводного курса и требует от читателя внимания и вдум-

¹⁾ Перевод подписей осуществили О. А. Варшавер и М. Ю. Новиков.

чивости. Автор ставит цель не только ознакомить широкого читателя на доступном уровне с новыми для него понятиями, но и в известной мере научить его простейшим количественным расчетам и оценкам и тем самым преодолеть психологический барьер предубеждения о «сложности» термодинамики.

Достижению этой цели способствует подробный разбор тщательно подобранных примеров, а также наличие в каждой главе задач (с ответами) для самостоятельного решения. Для удобства читателей каждая глава заканчивается краткой сводкой основных результатов; книга снабжена также справочным аппаратом¹⁾ и подробным указателем.

Правда, стремясь к максимальной общности без потери доступности, автор иногда дает не вполне строгие формулировки или вводит необщепринятую терминологию (например, имеется некоторая непоследовательность при определении «теплоты» и «теплового взаимодействия» в гл. 1 и 4). В необходимых случаях подобные места в книге снабжались уточняющими примечаниями; более последовательное изложение читатель сможет найти в литературе, добавленной при переводе.

Обращаясь к содержанию книги, хотелось бы отметить, что наряду с рассмотрением вопросов, относящихся к классической термодинамике, автор уделяет много внимания и нетрадиционным проблемам. В частности, в современных условиях большой интерес представляет обсуждение теплового загрязнения среды энергетическими установками; не меньший интерес вызовет и раздел, посвященный качеству горючего и режимам работы двигателей внутреннего сгорания, которые автор оценивает не только с экономической, но и с экологической точки зрения. Следует отметить, что хотя эти разделы носят отчетливый отпечаток технико-экономических условий, существующих в США, они, безусловно, представляют интерес и для советского читателя.

Очень остроумно, без излишних математических сложностей автор вводит понятие энтропии, выясняя глубокий смысл этого понятия как меры сравнительной ценности видов энергии и характеристики степени упорядоченности системы. К сожалению, автор ограничивается рассмотрением изолированных систем, в которых энтропия может только возрастать. В настоящее время очень большой интерес вызывают именно открытые неравновесные системы, в которых возможны явления самоорганизации, сопровождающиеся уменьшением энтропии.

¹⁾ При переводе все табличные данные, а также условия задач и ответы к ним пересчитаны в систему СИ или стандартные внесистемные единицы вместо часто используемой автором не употребляющейся в СССР Британской системы единиц.

Этот вопрос, однако, может составить тему отдельной книги.

В целом книга Дж. Б. Фена безусловно отвечает поставленной цели и служит преодолению существующего дефицита книг вводного характера по фундаментальным междисциплинарным отраслям науки. Она привлекает внимание к актуальным проблемам, находящимся на стыке физики, энергетики, экологии и экономики, что весьма важно в эпоху НТР. Несомненно, книга принесет пользу широкому кругу читателей и будет способствовать выработке у них комплексного, системного подхода к явлениям окружающего мира. Не менее важно и то, что знание исторической ретроспективы поможет читателям полнее и глубже оценить как современные достижения НТР, так и возможные пути ее дальнейшего развития.

Ю. Г. Рудой

ЛИТЕРАТУРА

1. Базаров И. П. Термодинамика. Изд. 3-е. — М.: Высшая школа, 1983.
2. Тер Хаар Д., Вергеланд Г. Элементарная термодинамика: Пер. с англ. — М.: Мир, 1968.
3. Алексеев Г. И. Энергоэнтропика. — М.: Знание, 1983.
4. Карцев В. П., Хазановский П. М. Тысячелетия энергетики. — М.: Знание, 1984.
5. Михал С. Вечный двигатель вчера и сегодня: Пер. с чеш. — М.: Мир, 1984.
6. Более чем достаточно?/Под ред. Р. Кларка — Пер. с англ. — М.: Энергоатомиздат, 1984.
7. Козлов В. Б. Энергетика и природа. — М.: Мысль, 1982.
8. Певзнер Л. Основы биоэнергетики: Пер. с англ. — М.: Мир, 1977.
9. Седов Е. А. Одна формула и весь мир (книга об энтропии). — М.: Знание, 1982.
10. «Энергия» (экономика, техника, экология). Научно-популярный ежемесячный журнал Президиума АН СССР (издается с января 1984 г.).

ПРЕДИСЛОВИЕ

Джон Фен создал замечательную книгу. Взглянув на оглавление, карикатуры и стихи, вы сразу поймете склонность автора к шуткам и фантазии. Но пусть будущие читатели не думают, что перед ними развлекательное чтение. В своем неортодоксальном изложении Фен постарался отразить и величественность термодинамики, и ее практическую ценность. Он не использует хитроумных соображений, чтобы обойтись без математических выкладок, а, наоборот, когда нужно, вводит все средства, требующиеся для термодинамических расчетов, делая это в свойственном ему изящном стиле.

Удивительный мир энергии и энтропии — это не какая-то фантастическая страна, представляющая лишь академический интерес; к нему можно отнести слова Марианны Мур: «Поэзия — это воображаемые сады с реальными жабами в них». Термодинамика рассматривает воображаемые процессы и таким путем определяет, что возможно и что невозможно в нашем реальном физическом мире. Эти ограничения очень важны, строги и поражают своей универсальностью: они применимы и к галактикам, и к жабам, и к молекулам. Однако тому, кто впервые сталкивается с ней, термодинамика, подобно поэзии, представляется непостижимой, обычно потому, что студент или заблудился в садах, или испугался жаб. Принято считать, что в этом виновата математика, но это не так. Очень многие студенты слушают курсы экономики, которая использует математический аппарат такой же сложности, хотя экономика редко дает надежные предсказания и доставляет меньше удовольствия. Благодаря педагогическому мастерству и остроумию Джона Фена его изложение столь серьезной науки, как термодинамика, доступно широкому читателю. Особенность его подхода состоит в использовании множества хорошо продуманных примеров и исторических экскурсов. Последние не только оживляют изложение, но и содержат интересные сведения и показывают, что развитие науки совершается весьма неравномерно. Для многих читателей этот аспект может представлять не меньший интерес, чем сами принципы термодинамики.

Как и в изобразительном искусстве или музыке, в науке

очень важную роль играет сама личность ученого. Часто упрощенные или даже неправильные идеи помогают открытию новых перспектив. Истина терпеливо дожидается своего открытия, и иногда случается так, что примитивные представления превращаются в изящные и прочные концепции. В результате такого алхимического процесса термодинамика медленно, но уверенно вышла из клубов пара и стала одним из могущественнейших духов науки.

Я благодарен Джону Фену за создание очаровательной и глубокой книги, которая помогает войти в сады, где обитает этот дух.

Декабрь 1981 г.

*Дадли Хершбах
Гарвардский университет*

*Посвящается памяти
одного из величайших
основоположников термодинамики —
Джозаи Уилларда Гиббса*

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Эта книга появилась благодаря тому, что я твердо убежден в справедливости следующих двух положений: 1. Каждый широкообразованный человек должен иметь некоторое понятие о законах термодинамики. 2. Любой человек, даже не имеющий никакой или почти никакой подготовки в области математики и естественных наук, может, затратив сравнительно немного усилий, понять эти законы. Первое из этих положений памятно и красноречиво отстаивал Ч. П. Споу в своей нашумевшей книге «Две культуры». Я тоже полагаю, что широкообразованный человек должен понимать, что вращает колеса экипажа, привезшего его в театр, — это не менее важно, чем понимать пьесу Шекспира! Второе положение противоречит распространенному мнению, что даже студенты естественных и инженерных факультетов могут постичь сущность термодинамики только со второго или третьего раза. У меня самого при первом знакомстве с этим предметом возникло множество недоуменных вопросов, понял же я сравнительно мало. Но после 20 лет, в течение которых я пытался учить и продолжал учиться, мне, кажется, стало ясно, почему приведенное выше мнение продолжает существовать, хотя теперь я не так убежден в его справедливости.

Формализм и выкладки, используемые в термодинамическом анализе, просты — это создает обманчивое впечатление и обезоруживает. Однако формализм применяется к очень абстрактным величинам. Связь их с наблюдаемым реальным миром может быть очень сложной и многообразной. У многих студентов возникают трудности с идентификацией, когда нужно дать формальное описание физической ситуации, т. е., абстрагируясь от наблюдаемой картины, найти величины, характеризующие задачу. Если рассматривать формализм как язык описания реального мира, то можно сказать, что студенты не могут уверенно устанавливать связи между объектами и процессами реального мира и существительными и глаголами языка.

Обычные учебники, которые я знаю, уделяют слишком много внимания формализму и формальным выводам и пренебрегают проблемой установления такой связи. Они пытаются

изложить грамматику и не считают нужным объяснить значение слов. Такая тенденция проявляется во все более частом использовании аксиоматического подхода, который сводит термодинамику к упражнениям по выводу различных формальных утверждений из нескольких положений, принимаемых просто *ab initio*. Другой популярный подход заключается в том, что исходя из определенной микроскопической атомно-молекулярной модели вещества выводятся положения макроскопической термодинамики с помощью надлежащего сочетания механики и статистики. Как тот, так и другой подход имеет свои положительные стороны, и студент должен быть знаком с ними. Но мне они кажутся слишком искусственными, слишком далекими от повседневного опыта, от видимого, осязаемого и слышимого мира и, на мой взгляд, не могут помочь студенту в освоении классической термодинамики, которая столь эффективна при описании реального мира.

В историческом аспекте классическая термодинамика возникла благодаря способности человеческого ума выводить общие заключения из сравнительно малого числа конкретных наблюдений. Мошь и красота термодинамики свидетельствует о триумфе метода индукции. Конечно, и дедукция играет важную роль при получении *конкретных* результатов из общих принципов. Однако, чтобы понять общие принципы и с уверенностью пользоваться ими, чтобы научиться легко соотносить их с физической реальностью, необходимо проследить тот путь индуктивных рассуждений, который привел основоположников науки к их открытиям.

При написании этой книги я старался подчеркнуть и объяснить процесс установления соответствия между абстрактными величинами и физической реальностью, постоянно обращаясь к опыту самого читателя и связывая его опыт с общим опытом вида *Homo sapiens*. Я давно разделяю ту точку зрения, что процесс обучения индивидуума во многом подобен процессу обучения вида. Поэтому в изложение вкраплено довольно много исторического материала. Большинству студентов это понравилось, и они одобрили включение в книгу исторических очерков, но некоторые сначала отнеслись к ним отрицательно, считая, что историческим и другим гуманитарным подробностям не место в книге, посвященной науке и технике. К моему удивлению, большинство таких отрицательных отзывов принадлежало студентам, воспитанным в атмосфере искусства, гуманитарных или социальных наук! Они придерживаются представления о раз и навсегда заданных и неизменных законах природы и, по-видимому, были разочарованы, узнав, что открытие и уточнение этих законов — итог непрерывных усилий многих ученых. Тем же студентам не нравился неформальный и сво-

бодный стиль изложения, которого я умышленно старался добиться. Их смущали упоминания о Чарли. Но в конечном счете они примирились с ним и даже получали удовольствие от такого способа обучения, который позволял им иногда расслабиться.

Эту книгу (в виде рукописи) использовали студенты, слушавшие вводные курсы химии и физики. Поскольку обычные учебники по этим курсам должны охватывать очень много разделов, они по необходимости содержат только самое схематическое описание термодинамических методов и их приложений. Для студентов-биологов и геологов эта книга вполне может служить доступным введением в предмет, который играет все более важную роль в их дисциплинах. Студентам, которые предполагают посвятить себя физике или технике и слушают специальный курс термодинамики, эта книга будет полезна, в частности, потому, что по своему общему плану и подходу она в корне отличается от стандартных учебников. Кроме того, книга может быть полезной еще и потому, что она отвечает на ряд вопросов, которые обычно не рассматриваются в других книгах и которые студенты не решаются задавать, поскольку они кажутся слишком элементарными. Несмотря на свою простоту (а может быть, именно поэтому), эта книга может служить основным учебным пособием для студентов технических специальностей, слушающих односеместровый курс термодинамики, особенно на младших курсах. Если студенты хорошо усвоят весь материал книги, они будут столь же твердо знать основы предмета, как и большинство студентов, использующих традиционные учебники.

Из вышеприведенных замечаний должно быть совершенно ясно, что эта книга не является обычным учебником термодинамики. Она не претендует на полноту, строгость и красоту изложения. Она не соответствует какой-либо учебной программе, и, для того чтобы читатель научился решать достаточно широкий круг задач, ему следует обратиться к более математическим руководствам. Цель книги — помочь читателю достаточно ясно понять основные принципы и методы термодинамики. Книга эта откровенно элементарная, и автор честно стремился к простоте.

Джон Б. Фен

Октябрь 1981

БЛАГОДАРНОСТИ

Прежде всего я благодарен многим преподавателям и авторам, у которых я узнал все то, что изложено на страницах этой книги. В ней не содержится ничего нового и оригинального, а просто подан в новой упаковке материал, который дол-

гое время собирали и уточняли многие преподаватели и сохраняли многие студенты, — как прекрасное старое вино в новой бутылке. К сожалению, в течение многих лет я учился и перучивался у такого большого числа людей, что невозможно установить происхождение всех тех идей и взглядов, которые отличают эту книгу от многих других, посвященных тому же предмету. Но я хочу особенно поблагодарить некоторых лиц из тех, с кем мне приходилось встречаться или чьи книги я читал и кто оставил самый яркий след в моей памяти.

Много лет назад Бертон Брукс Оуэн впервые возбудил во мне интерес к предмету, продемонстрировал его возможности и убедил меня в его важности; он же познакомил меня с книгой, которая до сих пор остается первой в списке моих любимых книг, — классическим трактатом Дж. Н. Льюиса и М. Рэндэлла (отличный обзор его сделан К. С. Питцером и Л. Брюэром). В этом списке находятся также учебники Дж. Х. Кинэна и Д. Б. Спалдинга и Э. Х. Коуля, замечательная монография Макса Планка, лекции Энрико Ферми в Колумбийском университете, курс Джозефа Кестина и его перевод хорошо известной книги Эрнста Шмидта. Несколько эссе Е. Мендозы и различные статьи в Британской энциклопедии способствовали формированию моих взглядов на историю. Всем этим авторам и множеству других, перечислить которых здесь просто невозможно, огромное спасибо.

Я признателен Карлу Турекяну, Юозасу Вайснысу, Кальвину Кальману, Вальтеру Кауцманну и Никола Дельгасу. В свое время от каждого из них я получал ободрение и поддержку, когда больше всего в этом нуждался. Затем необходимо упомянуть тех, кто окончательно спустил на воду этот небольшой корабль, построенный из слов и фраз, и отправил его в путь в типографию. Дадли Хершбах, автор восхитительного предисловия, привлек интерес и внимание Говарда Бойера, который решил опубликовать курс в издательстве «Фримен». Дуг Вофан сократил некоторые растянутые места, а Патриция Бревер умело улаживала возникающие конфликты с типографией. Всем моим друзьям и помощникам такого рода — моя самая искренняя благодарность и признательность. Моей дочери Марианне хвала и благодарность за ее оригинальные рисунки, вызвавшие к жизни Чарли. Наконец, моей любящей и терпеливой супруге — моя любовь.

Дж. Б. Ф.

I. ПЕРВЫЕ ШАГИ

Мы начнем с того, что введем самые элементарные понятия — *теплоты* и *работы*. Чтобы подчеркнуть, насколько они просты, попытаемся представить себе, как один из наших предков мог бы воспринимать свой повседневный опыт. Конечно, нам придется многое домысливать, когда мы будем совершать свое воображаемое путешествие во времени, ведь от далекого прошлого не осталось никаких письменных свидетельств. Мы предполагаем, что наш предок мог испытывать такие же ощущения и обладал такими же интеллектуальными способностями, как и мы. Поэтому мы можем считать, что его основные реакции на внешние воздействия были такими, как мы их себе представляем.

Затем мы остановимся на некоторых узловых точках эволюции, которой потребовалось около 20 веков, прежде чем были созданы и стали применяться на практике машины для получения работы за счет теплоты. Оглядываясь назад, можно удивляться, что потребовалось так много времени. Однако, к счастью, эти открытия все же состоялись и тепловые машины по праву занимают ведущее место в технике.

В настоящей книге мы расскажем о том, что человечество узнало о тепловых машинах и двигателях и чему оно научилось благодаря им.

ГОРЯЧЕЕ И ХОЛОДНОЕ

Наш герой Чарли Пещерный, как мы будем его называть, никогда не слышал слово *термодинамика*, но он был первым студентом, изучавшим этот предмет. Он обладал примитивными, но практически полезными для него знаниями о том явлении, которое мы обозначаем словом *теплота*. Хотя лексикон Чарли был ограничен, он, вероятно, мог достаточно много сказать о природе теплоты, возможно, не меньше, чем мы, хотя наш язык сложился как итог многих веков цивилизации и многих лет



*Природа жалости не знает,
То в дрожь, то в жар его бросает.*

образования. Слово «теплота» (англ. — heat) далеко не однозначно. Так, словарь дает 10 значений для существительного heat и несколько больше для глагола to heat. Более того, как мы увидим, само явление, которое мы называем словом «тепло», даже в его исходном основном значении озадачивало самые яркие умы в течение многих веков.

Вернемся к Чарли. Он, конечно, не понимал всего того, что он знал о тепловых явлениях, но мы можем представить себе, что же он должен был знать. Вероятнее всего, он знал то, что мы с вами узнаём непосредственно из повседневного опыта. Камень в тени на ощупь отличается от камня на солнце. Переходить вброд мелкий пруд гораздо приятнее, чем быстрый поток, текущий из источника на склоне холма. Зимой Чарли дрожал от холода, летом изнемогал от жары. Различие между горячим и холодным было для Чарли очень важным, потому что непосредственно воздействовало на его чувства. Оно было осязаемым в буквальном смысле.

У Чарли было также элементарное представление о том, что такое *теплоизолятор*, хотя вряд ли он так его называл. В тени ему было прохладно в жаркий летний день. Снег под листвой долго сохранялся весной. Сам Чарли мог зарыться в сухие листья, чтобы не замерзнуть. Когда Чарли замерзал, он надевал шкуру. Сидеть в сугробе, закутавшись в медвежью шкуру, не так неудобно, как голым.

После того как он приручил огонь, который время от времени лишал его приюта среди деревьев, Чарли переселился в пещеру. Он на практике познал много нового о теплоте. Горящие дрова служили источником тепла. Костер можно было

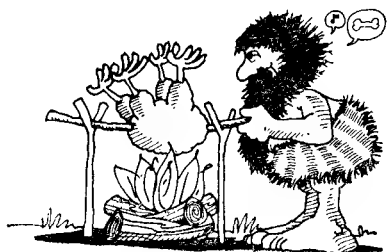
развести в любом месте и регулировать силу огня. Огонь нагревал предметы гораздо быстрее, чем солнце. Камень, положенный вблизи огня, становился таким горячим, что до него нельзя было дотронуться. Первое домашнее горячее водоснабжение появилось, вероятно, когда горячий камень опустили в сосуд, где хранился запас воды. Если бы кто-нибудь спросил его, Чарли сказал бы: «Действительно, всякий раз, когда горячий и холодный предметы соприкасаются, горячий становится холоднее, а холодный — теплее. Но зачем задавать такой глупый вопрос о том, что знает каждый?»

Скоро Чарли узнал, что предметы, находящиеся в огне или рядом с горячими камнями, подвергаются и другим изменениям, а не только нагреваются. Дрова горят. Мясо жарится. Лед и снег тают. Вода кипит или испаряется. Глина затвердевает. Камни могут растрескиваться. Уроки по теплоизоляции также продолжались. Если Чарли обертывал руки зелеными листьями, то он мог вытащить из огня хорошо пропекшийся кусок мяса, не получив при этом волдырей. В своих новых сандалиях с подошвами из коры он мог ходить по раскаленным солнцем скалам, не обжигая ступней.

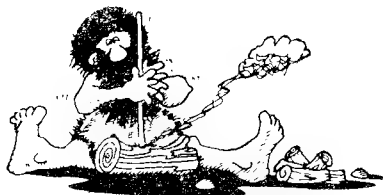
ПРЕОБРАЗОВАНИЕ РАБОТЫ В ТЕПЛОТУ

В течение курса обучения Чарли узнал еще кое-что, очень важное для него. Он открыл, что может получать тепло, совершая работу. Точнее говоря, он обнаружил, что, совершая работу над предметом, можно получить такой же результат, как и приведя его в контакт с чем-то горячим. Он мог, потерев две палочки друг о друга, сделать их теплыми. Фактически, если бы он достаточно упорно тер их нужным образом, он мог бы добыть огонь. Конечно, Чарли не мог дать правильного определения работы. Он не мог бы также ничего сказать о различии между нагреванием палочки за счет трения и нагреванием ее в пламени. Чарли использовал процесс трения, чтобы снова добыть огонь, если по недосмотру он гаснул в очаге.

Чарли осознавал, что процесс трения требует затраты определенных усилий, что необходимо напрягаться и прикладывать



*Боль в печени, в желудке — резь,
Коли сырым все это съесть.*



*Себе стихию покорил —
Огонь он трением добыл.*

силу. В самом деле, усилие человека лежит в основе понятия работы. Непосредственно на опыте Чарли убедился (и каждый это знает), что, чем труднее тянуть или толкать предмет и чем дальше его перемещать, тем сильнее устаешь. Таким образом, количество производимой работы пропорционально расстоянию и силе. Из такого повседневного опыта исходит механическое определение величины работы как произведения силы и расстояния, на котором эта сила прилагается. В буквенных обозначениях

$$W = F \cdot L, \quad (1)$$

где W — величина работы, произведенной над предметом, который толкали (или тянули) с силой F на расстояние L . Заметим, что для выполнения работы необходимо, чтобы как F , так и L были отличны от нуля. Вы можете истратить все свои силы, толкая кирпичную стену, но если вы ее не сдвинете с места, вы не произведете никакой работы. Работа может быть причиной вашей усталости, но вы можете также устать, не совершив никакой работы в том смысле, какой мы будем приписывать этому слову в данной книге.

Существует около дюжины значений английского существительного *work* и так много значений соответствующего глагола, что немногие из нас задумываются об этом. Мы примем простое определение работы, согласованное с выражением (1). **Механическая работа есть произведение силы на расстояние.** Ясно, однако, что необходимо наполнить это определение конкретным содержанием¹⁾. Следует дать некоторую количественную характеристику силы и расстояния — лишь в таком случае мы сможем разумно вычислять величину работы, произведенной в любом конкретном процессе. Так как гравитационная сила, действующая на единицу массы, почти одинакова всюду на поверхности Земли (она равна 9,8 Н на 1 кг массы) и не изменяется во времени, удобно характеризовать величину ра-

¹⁾ В этом определении, как и в формуле (1), недостаточно отражен векторный характер силы F и перемещения L . Очевидно, под величиной F автор понимал не всю силу, а лишь ее проекцию на направление перемещения, в противном случае в формулу (1) должен входить еще множитель $\cos(\mathbf{F}, \mathbf{L})$. — *Прим. ред.*

боты расстоянием, на которое стандартная масса поднимается против действия силы тяжести. Так, если масса 10 кг поднимается на высоту 1 м, то при этом производится работа, равная 10 кгс·м, или 98 Дж¹⁾. Та же работа была бы произведена, если бы массу 5 кг подняли на высоту 2 м или массу 1 кг — на высоту 10 м. Для измерения силы и расстояния в разных странах используются различные единицы. Независимо от используемых единиц мы будем называть «работой» любой процесс, который приводит или *мог бы* привести к поднятию некоторой массы, т. е. к действию некоторой (гравитационной) силы на некотором пути (высоте подъема). Смысл слов «*мог бы*» в этом утверждении остается несколько неопределенным. Мы будем говорить об этом более подробно ниже. Тем временем мы опередили нашу историю на несколько веков.

Для Чарли основным мерилем того, сколько работы он произвел, была степень его усталости. С нашей точки зрения, важность того, что он открыл и понял, заключается в следующем: он мог нагреть предмет, совершая над ним работу с помощью своих мускулов. Большинство из нас редко задумывается о том, как получить огонь с помощью работы, но все же мы знаем, что работа сил трения, совершающаяся, например, при шлифовании песком куска дерева и остановке автомобиля с помощью тормозов или при отсутствии смазки в подшипнике, приводит к тому, что можно условно назвать производством теплоты. Мы имеем в виду, что дерево, тормозные колодки или подшипники нагреваются так, словно мы привели их в контакт с горячим предметом.

ТЕПЛОТА И РАБОТА — НЕ ОДНО И ТО ЖЕ

Мы собираемся немного поговорить по поводу различия между тем, что мы называем теплотой, и тем, что мы называем работой. Приведем здесь для ясности и возможности дальнейших ссылок наше определение²⁾ **теплоты** (точнее, теплообмена. — *Ред.*).

Теплотой или тепловым взаимодействием мы называем взаимодействие между горячим и холодным телами, которые находятся в контакте друг с другом.

¹⁾ В СССР действует Международная система единиц — СИ, где единицей силы является ньютон (Н), а единицей работы — джоуль (Дж); 1 Дж = 1 Н·м (см. приложение I); единица измерения работы, кгс·м (килограмм-сила на метр), практически не используется. — *Прим. перев.*

²⁾ Следуя избранному пути неформального полукачественного (а местами почти интуитивного) изложения, автор вводит и использует не всегда достаточно строгие и общие определения; к ним, в частности, относятся определения теплоты и работы в данном разделе (подробнее см. предисловие редактора). — *Прим. ред.*

Обычно горячее тело становится холоднее, а холодное — теплее до тех пор, пока они не окажутся одинаково нагретыми. Если никакого дальнейшего теплового взаимодействия не происходит, это означает, что два тела находятся в состоянии *теплового равновесия*. Равновесием мы называем такое состояние системы или системы и ее окружения, когда никакие изменения невозможны, так как все силы в точности уравновешены¹⁾. Различие в степени нагретости является движущей силой, вызывающей взаимодействие, которое мы называем тепловым. Когда два объекта находятся в состоянии теплового равновесия, их степень нагретости одинакова.

Иногда тепловое взаимодействие может приводить не к изменению степени нагретости тел, а к изменению их агрегатного состояния, или фазы. В качестве примеров можно назвать плавление льда (переход от твердой фазы к жидкой) или испарение воды (переход от жидкой фазы к газообразной). Тепловому взаимодействию между телами могут препятствовать слои дерева, одежда, мех, перья и т. п. Мы называем эти материалы *тепловыми изоляторами*. Если мы не уверены, что взаимодействие между двумя телами является тепловым, то можем проверить это, поместив теплоизолятор между телами. Если наблюдаемое изменение в каком-либо из тел начнется позднее или будет происходить медленнее при наличии изолятора, то определенную роль в этом играет и тепловое взаимодействие.

До сих пор мы много говорили о теплоте и теплообмене, а как же обстоит дело с работой? Дадим ее определение:

Работа есть любое взаимодействие, которое не является тепловым.

Вероятно, не всем читателям понравится это определение, но оно отнюдь не плохое. Термодинамика делит все взаимодействия (кроме обмена веществом) на взаимодействия, осуществляющиеся посредством *теплообмена*, и взаимодействия, осуществляющиеся посредством совершения *работы*. Следовательно, операционное определение одного из них методом исключения определяет и другое.

Конечно, чтобы понять любое из определений, необходимо точно знать, что такое взаимодействие. **Взаимодействие** между системой (телом или совокупностью тел) и средой (или дру-

¹⁾ Здесь и далее автор использует термин «сила» (или «движущая сила») не только в механическом, но и в более общем, термодинамическом, смысле. Именно, под силой понимается фактор, возникающий при наличии «перепада» (градиента) значений какого-либо термодинамического или механического параметра (например, потенциальной энергии для обычной силы или температуры в рассматриваемом случае). — *Прим. ред.*

гой системой) существует, если существует корреляция, или соответствие, между *наблюдаемым изменением* в системе и наблюдаемым изменением в среде или в другой системе. Мы можем не знать природу взаимодействия или не понимать механизм, с помощью которого оно происходит, но если существует закономерное соответствие между изменением в системе и изменением в среде, то мы категорически утверждаем, что между ними существует взаимодействие.

Мы не можем видеть, обонять, слышать или чувствовать силовое поле между магнитом и стрелкой компаса, но мы замечаем, что всегда, когда магнит движется, стрелка также движется. Следовательно, должно существовать взаимодействие, и мы придумали магнитное поле, чтобы объяснить его. В действительности мы не можем непосредственно наблюдать, что происходит, когда горячий и холодный предметы приводятся в контакт. Мы наблюдаем *следствие* того, что происходит, а именно охлаждение горячего предмета и нагревание холодного. То, что происходит, мы называем взаимодействием, точнее, теплообменом. Если мы сомневаемся в данном конкретном случае, то можем установить характер взаимодействия, воспользовавшись теплоизолятором. Положим кусок теплоизолятора между телами и посмотрим, повлияет ли это на скорость изменений в каждом теле. Если она уменьшится, то имеет место тепловое взаимодействие; если эффект отсутствует, то взаимодействие осуществляется с помощью работы.

Можно дать более позитивное определение работы. Многие преподаватели и авторы учебников предпочитают такое определение, сформулированное в 1873 г. Джозайей Уиллардом Гиббсом, который был в то время никому не известным профессором Йельского университета, а теперь признан всеми как один из создателей современной термодинамики. Вот это определение, выраженное несколько иными словами:

Работа представляет собой такое взаимодействие между системой и средой, единственным результатом которого является или *могло бы* являться поднятие груза либо в системе, либо в окружающей среде.

Если груз поднимается (или может быть поднят) в среде, то говорят, что система совершает положительную работу над средой. Если груз поднят (или может быть поднят) в системе, то говорят, что система совершила отрицательную работу над средой или что среда совершила положительную работу над системой. Трудность в этом определении заключена в выражении: «Единственным его результатом могло бы являться...». Не всегда легко решить, что *могло бы* произойти. Наблюдатель должен быть всеведущим, чтобы прийти к такому решению

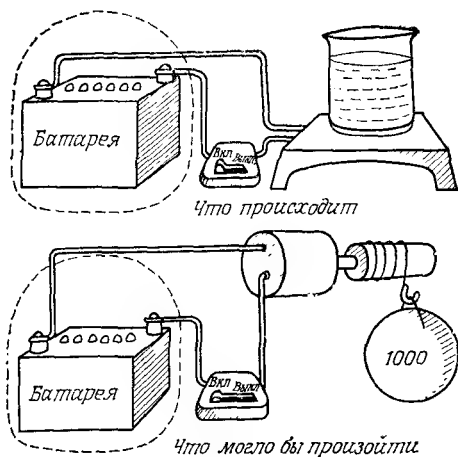


Рис. 1.1. Не всегда то, что мы имеем в действительности, совпадает с тем, что нам кажется. Взаимодействие, единственным результатом которого могло бы быть поднятие груза, является работой независимо от того, что происходит на самом деле.

во всех возможных случаях. Рассмотрим пример, показывающий, почему иногда легко ошибиться в том, что *могло бы* произойти.

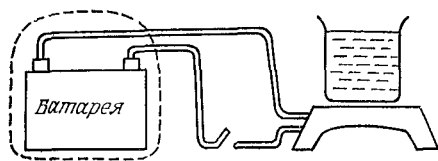
Пусть имеется электрическая батарея, соединенная последовательно с выключателем и электроплиткой. На плитке стоит сосуд с водой (рис. 1.1.). *Системой*, т. е. телом, которое мы рассматриваем, является батарея. Чтобы установить ее связи со *средой* (включающей все остальные тела), на рисунке вокруг батареи проведена пунктирная линия, представляющая *границу*. Теперь замкнем выключатель. Батарея разрядится через плитку, и вода нагреется. Какое взаимодействие имело место между батареей и средой: теплота или работа? Ответ, возможно, некоторых удивит: была совершена работа! Почему? Батарея могла бы разрядиться через электромотор, который вращает ворот, поднимающий груз. Приняв необходимые меры, можно уменьшить трение в подшипниках мотора и ворота до пренебрежимо малой величины. Мотор можно было бы сделать со сверхпроводящими обмотками, не имеющими электрического сопротивления, и он бы совсем не нагревался. Если бы мы проявили достаточно искусства, то могли бы создать ситуацию, в которой *единственным* событием, происходящим в среде (вне границы), было бы поднятие груза. В этих условиях рассматриваемое взаимодействие, согласно нашему позитивному определению, следовало бы считать совершением работы.

Предположим теперь, что мы можем перенести батарею, нагреватель и сосуд с водой на несколько тысячелетий назад, и пусть Чарли попробует ответить на вопрос. Если мы дадим ему определение работы, включающее подъем груза, он станет в тупик, так как он никогда не слышал об электромоторе. Однако

он легко может использовать наше определение теплоты, чтобы правильно ответить на вопрос. Он может обернуть батарею медвежьей шкурой и убедиться на опыте, что это никак не изменяет скорости нагревания воды. Следовательно, взаимодействие не может быть тепловым, потому оно должно осуществляться путем работы. Конечно, поскольку провода должны проходить сквозь шкуру, Чарли должен был бы спросить, не может ли через провода осуществляться тепловое взаимодействие, достаточное для нагрева плитки и воды. Он мог бы устранить эту возможность, пропустив провода через сосуд с горячей, а затем с ледяной водой или изменяя длину проводов. При этом он опять не обнаружил бы никакого различия в скорости нагрева. Поскольку в случае теплового взаимодействия все такие изменения вызывали бы изменение скорости нагрева, Чарли мог бы прийти к заключению, что в данном случае взаимодействие не должно быть тепловым.

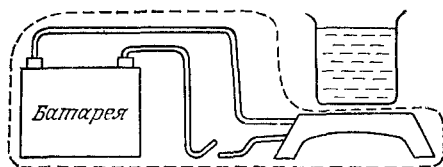
Следует подчеркнуть, что мы говорим о взаимодействии между батареей и окружающей средой. Если бы мы определили систему так, чтобы в нее входили плитка и батарея, но не входил сосуд с водой, т. е. если бы мы провели границу между плиткой и сосудом с водой так, как показано на рис. 1.2, то взаимодействие через эту границу было бы действительно тепловым. Медвежья шкура Чарли замедлила бы его. Следует быть очень внимательным в формулировках, ибо то, что происходит, часто зависит от способа определения объектов, особенно от определения системы.

Хотя описанный тест с теплоизолятором для установления теплового характера взаимодействия прост и привлекателен,



*Система = Батарея
Взаимодействие = Совершение работы*

Рис. 1.2. Многое зависит от того, где провести границу системы. Если система включала бы все, что подвергается изменению, то не было бы никакого взаимодействия — ни теплового, ни посредством работы.



*Система = Батарея + Плитка
Взаимодействие = Теплообмен*

существуют ситуации, когда он может привести к ошибке. Вещества, замедляющие тепловое взаимодействие, могут одновременно влиять и на другие взаимодействия, связанные с совершением работы. Примером такого рода могут служить электромагнитные волны, проходящие через границу системы. В частном случае теплообмена посредством излучения такие волны вызывают, очевидно, тепловое взаимодействие. С другой стороны, нетепловое (когерентное) излучение в форме радиоволн и лазерных пучков обычно не вращает моторы, которые поднимают грузы, но в принципе это возможно. Такое излучение ослабляется или отражается зеркальными поверхностями того же типа, какие используются для ослабления теплообмена посредством теплового излучения. Таким образом, как и определение работы, данное Гиббсом, простой тест с теплоизолятором может потребовать в некоторых ситуациях исчерпывающего понимания физики явления и знания природы всех сопровождающих его процессов.

В ДЕЙСТВИЕ ВСТУПАЕТ ГРЕК ГЕРОН

Рассуждая о Чарли Пещерном, мы пришли к заключению, что он кое-что знал о теплоте, а именно понимал и использовал многое из того, что знаем мы с вами. Однако в его познаниях был большой пробел — он ничего не знал о процессе, обратном превращению работы в теплоту. Он знал, что, совершив работу, можно сделать холодный предмет горячим. Но он не знал, что, охладив горячее тело, можно получить работу. Следует согласиться с тем, что овладение огнем было, вероятно, единственным гигантским скачком вперед на долгом пути человечества от первобытного животного существования к современным жизненным благам. Но открытие того факта, что теплота способна совершать работу и может быть использована для облегчения тяжелого человеческого труда, было главным шагом в развитии технологии, которая в течение последующих веков принесла столько человеческому обществу. Этого открытия человечество ждало долго. Принято считать, что паровой двигатель был изобретен между 150 г. до н. э. и 150 г. н. э. греческим ученым и математиком Героном из Александрии.

Эолипил (от греч. «ветряной шар») Герона (рис. 1.3) — прародитель турбин и ракет. Это полая сфера, свободно вращающаяся в поддерживающих ее цапфах. Вода нагревается в котле, а пар поступает внутрь сферы через трубки, на которых укреплена сфера, и выходит через другую пару изогнутых трубок, прикрепленных с наружной стороны сферы. Реактивная сила, создаваемая выходящим паром, заставляет сферу вращаться таким же образом, как вращается «огненное колесо» в фейерверке. Подобно огненному колесу, двигатель Герона был скорее

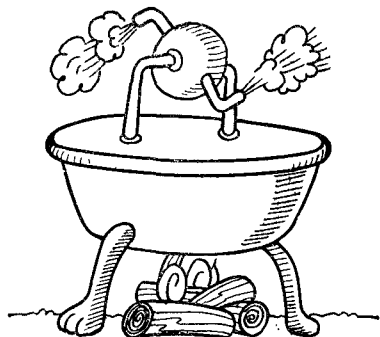


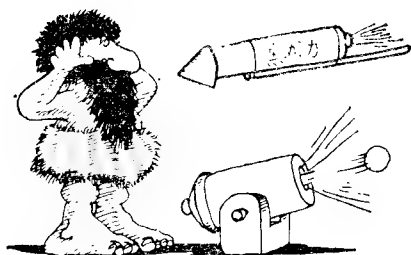
Рис. 1.3. Превращение теплоты в работу. Эолипил (буквально — «ветряной шар») Герона, вероятно, первая в мире реактивная гурбина. Возможно, что она существовала только в чертежах.

игрушкой, чем устройством для облегчения труда. Но он продемонстрировал, что при тепловом взаимодействии между пламенем и котлом может совершаться механическая работа. Герон дал первое четкое описание прибора, с помощью которого можно конструктивно осуществить процесс преобразования теплоты в работу, хотя существуют некоторые свидетельства того, что жрецы в древности использовали движущую силу пара, чтобы открывать двери и перемещать фигуры богов.

Конечно, следует ясно представлять, что задолго до Герона люди использовали движущую силу тепла. Когда какой-то древний человек впервые проплыл вниз по течению на бревне, он использовал движение воды, текущей с горы под действием силы тяжести. Вода, стекающая по склону горы, сначала испарялась из моря под действием солнечного тепла, затем, конденсировавшись, выпала в виде дождя и снега, который растаял под действием Солнца. Когда на смену бревну пришла парусная лодка, она двигалась под действием силы давления ветра, т. е. ветер совершал работу. Но и ветер возникает вследствие теплового воздействия Солнца на атмосферу. Ветряные мельницы широко использовались в Нидерландах в качестве стационарного источника механической работы еще в XII в., задолго до того, как началось применение паровых машин. Однако, хотя плоты, парусные суда, ветряные и водяные мельницы в конечном счете приводятся в движение солнечным теплом, здесь мы не имеем дела с сознательным использованием способности источников тепла производить работу. По-видимому, первым, кто понял, что при желании работу можно получать за счет теплового взаимодействия, был Герон.

СНАЧАЛА ВОЗНИКЛО ОГНЕСТРЕЛЬНОЕ ОРУЖИЕ

Хотя изобретение двигателя Герона имело огромное значение, оно не повлекло за собой широкого использования котла и топки для получения работы, которая по-прежнему



*Одно из первых человеческих
творений
Служило лишь орудием разрушений.*

совершалась за счет мускульной силы. Лишь спустя много лет были построены действительно полезные машины, но их вряд ли можно считать прямыми потомками золипила Герона. Сначала тепловые машины использовались в качестве орудий войны — в виде ракет и пушек. В Европе рецепты изготовления пороха из серы, древесного угля и селитры были впервые описаны английским монахом Роджером Бэконом в первой половине XIII в. Бэкон имел в виду военное применение пороха, но, очевидно, не рассматривал его как движущую силу. В Германии другой монах, Шварц, по-видимому, построил первую пушку в 1313 г. К 1453 г. оружейное искусство сделало такие успехи, что Мухаммед II смог заказать постройку своей знаменитой пушки. Отлитая из латуни, она достигала 5 м в длину и имела массу 19 т. Она стреляла 270-килограммовыми каменными ядрами диаметром 64 см на расстояние в 1,6 км!

Вероятно, Бэкон узнал о порохе от китайцев, которые, по-видимому, открыли селитру за несколько веков до н. э. и использовали ее в зажигательных смесях для огненных стрел. К 1225 г. н. э. они построили самодвижущуюся ракету, а вскоре такие ракеты проникли и в Европу. Вытесненная огнестрельным оружием, ракета играла незначительную роль в военном деле вплоть до второй мировой войны. Теперь это основной вид современного оружия. Ракета — практически единственное средство передвижения в космосе; совсем недавно, как известно, она доставила астронавтов на Луну.

ВНОВЬ О ПАРЕ

Тепловые машины, так же как и многие другие виды машин и механизмов, сначала служили военным целям и лишь впоследствии нашли мирное применение.

Серьезное использование теплоты в качестве движущей силы для совершения полезной работы началось только в XVIII в. До тех пор все производство в Англии и на континенте было в буквальном смысле «мануфактурой» (от латин-

ских слов тапи — «рукой» и *factus* — «сделано»). Движущей силой была сила мускулов. Но при плавке черных и цветных металлов использовалось тепло, выделяющееся при сжигании древесного угля (существенную роль играла и восстановительная способность угля). В Англии леса были настолько опустошены, что король в конце концов запретил дальнейшую рубку леса для изготовления древесного угля. Однако такой охранный акт не был основан на эстетических или экологических соображениях в отношении окружающей среды — военный и торговый флот этой морской нации забил тревогу, что скоро не останется леса для постройки кораблей!

Когда возможности использования древесного угля были исчерпаны, пришлось начинать добычу каменного угля. Запасы этого топлива были велики, но они находились под водяными пластами. Насосы, приводимые в движение лошадьми, не могли справиться с потоком воды в шахтах. Таким образом, к изобретению паровой машины привела необходимость. В течение веков, прошедших со времени Герона, было сделано несколько отдельных попыток использовать теплоту для перекачки воды. Но только в 1698 г. Томас Севери, владелец шахты в Корнуэлле, запатентовал водяной насос, приводимый в движение паром. Пар под давлением вводится в камеру *a* (рис. 1.4) и вытесняет из нее воду через клапан *b*. Потом, когда вся вода окажется вытесненной, клапан *c* закрывается и камера снаружи охлаждается холодной водой, чтобы пар конденсировался. Благодаря образуемому при этом вакууму через клапан *d* всасывается новая порция воды, и весь цикл повторяется. Описанный насос работал, но поднимал воду только на небольшую высоту. Кроме того, он потреблял огромное количество топлива. Сейчас описанный принцип используется в кофеварках, и приготовленный таким способом кофе считается самым вкусным.

Следующий важный шаг в развитии паровых машин был сделан около 1712 г. и обычно приписывается другому То-

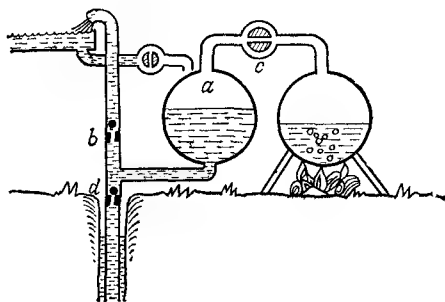


Рис. 1.4. Паровой насос Севери, запатентованный в 1698 г., имел очень небольшую производительность.

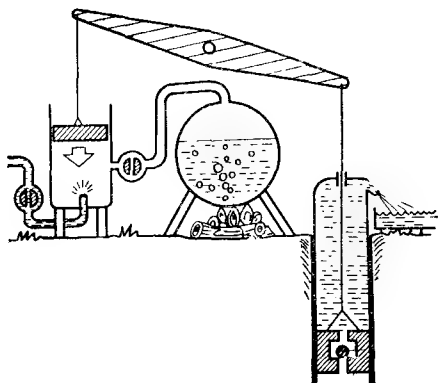


Рис. 1.5. Начало поршневой эры. В машине Ньюкомена поршень движется вверх под действием пара, а вниз — под действием атмосферного давления, после того как пар конденсируется и под поршнем образуется вакуум.

масу, тоже англичанину. Томас Ньюкомен, торговец железом, работавший вместе с Севери, построил машину, в которой пар давил не непосредственно на поверхность воды, а на поршень в цилиндре. Эта идея родилась из переписки между Ньюкоменом и английским физиком Робертом Гуком. Ранее она была предложена и проанализирована французским физиком Дени Папеном, учеником великого голландского физика Христиана Гюйгенса. Папен несколько охладел к своей идее поршня после того, как получил описание насоса Севери от Вильгельма Лейбница, немецкого математика и философа, разработавшего дифференциальное исчисление. Папен сконструировал насос, который не нашел применения, но является логическим звеном между насосами Севери и Ньюкомена. В нем подобное поршню устройство отделяло пар от поверхности воды и замедляло конденсацию пара на поверхности, что было серьезной проблемой в насосе Севери. Это историческое отступление сделано нами для того, чтобы на-

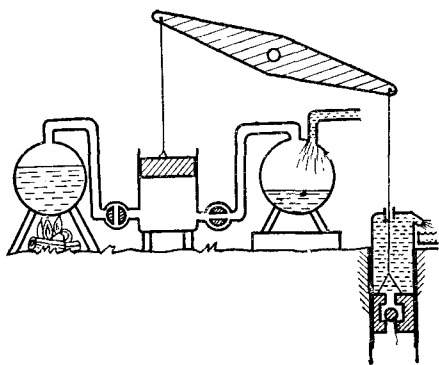


Рис. 1.6. Изобретенный Уаттом отдельный конденсатор пара. Благодаря этому изобретению паровые машины быстро получили широкое распространение.

помнить, что интерес к созданию паровых машин проявлялся в разных странах и представителями различных профессий.

В двигателе Ньюкомена пар под давлением поступает из котла и толкает вверх поршень в вертикальном цилиндре (рис. 1.5). Затем пар конденсируется за счет впрыскивания в цилиндр воды. В цилиндре образуется вакуум, и атмосферное давление толкает поршень вниз. Двигатели Ньюкомена использовались почти исключительно для откачки воды. Когда требовалась энергия для приведения в действие других механизмов, двигатель Ньюкомена обычно поднимал воду на более высокий уровень, откуда она падала на водяное колесо. (Эта практика возрождена. В настоящее время некоторые электростанции используют энергию в период минимальной нагрузки для накачки воды в выше расположенные резервуары. В пиковый период створы открывают и вода течет вниз, вращая гидравлические турбины, которые обеспечивают дополнительную мощность станции.) Двигатель Ньюкомена получил широкое распространение, хотя он и оставлял желать много лучшего. Он был большим, неудобным и потреблял очень много топлива.

В 1763 г. шотландский механик Джеймс Уатт задумался, как уменьшить огромную потерю тепла в машине Ньюкомена за счет попеременного нагревания и охлаждения цилиндра¹⁾. Он предложил ввести отдельный конденсатор, который оставался бы холодным, но был бы связан с цилиндром через клапан, открывающийся в нужный момент цикла (рис. 1.6).

Таким образом цилиндр мог оставаться все время теплым — практически его можно было изолировать, чтобы тепло не уходило в окружающую среду. Конденсатор Уатта сильно уменьшил расход топлива и увеличил КПД машины. Это изобретение положило начало эпохе паровых машин, которые до сих пор не утратили своего значения.

Поршневая паровая машина, основанная на возвратно-поступательном движении поршня в цилиндре, нашла применение не только в стационарных условиях — она сделала возможным создание самодвижущихся устройств. Только благодаря паровой машине появились пароходы и паровозы. Ее потомками являются поршневые двигатели внутреннего сгорания, до сих пор используемые в железнодорожном транспорте, автомобилях, некоторых кораблях и самолетах, а также в газонокосилках, цепных пилах и т. п. Позднее на

¹⁾ Следует отметить, что именно в том же 1763 г. русский изобретатель И. И. Ползунов представил совершенно оригинальный проект паровой машины. — *Прим. ред.*

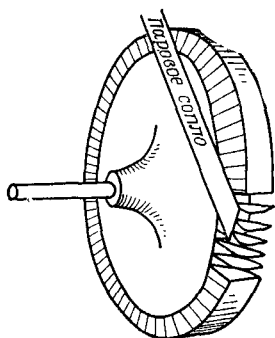


Рис. 1.7. «Паровая ветряная мельница» де Лавала — одна из первых активных турбин.

смену поршню и цилиндру пришла близкая родственница геронового эолипила — турбина (рис. 1.7).

На паровых турбинах работает большинство электростанций мира. Газовые турбины широко используются в самолетных двигателях. Некоторые инженеры считают, что турбины в конце концов заменят поршневые двигатели и в автомобилях. В турбине рабочее тело (пар или газ), находящееся сначала при высокой температуре и давлении, расширяется через сопло в область низкого давления. Имеющий высокую скорость поток газа попадает на лопатки или «ковши», вделанные в ротор. Принцип действия турбины подобен принципу действия ветряной мельницы. Однако у турбины меньше движущихся частей, отсутствуют клапаны, а движение совершается все время в одном направлении, поэтому она требует меньше ухода и может работать при более высоких скоростях и с меньшей потерей тепла, чем поршневой двигатель. Соответственно КПД и мощность, приходящаяся на единицу массы, у турбины больше, чем у поршневых двигателей. (Серьезную проблему представляет, однако, быстрый износ материала лопаток турбины. — *Ред.*)

История тепловых двигателей, начатая Героном, имеет не только исторический интерес. Тепловой двигатель остается нашим основным помощником — именно он приводит в движение почти все наши машины. Мы не имеем дела с циклом теплового движения лишь тогда, когда механическая работа совершается за счет живой мускульной силы, энергии морских или океанских приливов, и в тех весьма редких случаях, когда энергия радиоактивного распада непосредственно преобразуется в электрическую энергию (обычно с очень малым КПД и в малых количествах). Представляют интерес некоторые цифры. В 1979 г. только в Соединенных Штатах было произведено 2319 млрд. кВт·ч электроэнергии. Из этого общего количества 12 % приходится на долю падающей воды

Остальная часть выработана за счет теплоты, полученной при сгорании топлива: угля — 48 %, газа — 15 %, нефти — 13 % и 11 % — за счет теплоты, полученной при «сгорании» урана. Полное количество теплоты, выделившееся во всех топках при сгорании угля, нефти и газа, равно $76 \cdot 10^{19}$ Дж. Такое количество теплоты достаточно, чтобы вскипятить всю воду, протекающую через Ниагарский водопад за год. Для сравнения укажем, что в 1979 г. легковые и грузовые автомобили израсходовали около 500 млрд. л топлива, теплота сгорания которого составляет $17 \cdot 10^{19}$ Дж; это несколько больше половины количества теплоты, полученного в топках под котлами. Электростанции работают практически все время. Автомобиль в среднем используется в лучшем случае лишь несколько часов в день. Все автомобильные двигатели США, работающие одновременно, давали бы мощность $2,6 \cdot 10^{10}$ лошадиных сил, что в 33 раза больше мощности всех электростанций. Если бы вся эта мощность была использована для работы по перекачиванию океанской воды через Панамский перешеек, то за один день уровень Атлантического океана упал бы на 1,5 м, а уровень Тихого океана поднялся бы на 0,75 м!

Весь этот огромный объем работы обеспечен тепловыми двигателями. Не удивительно, что инженеры-механики называют их *первичными двигателями*. Конечно, мы должны попытаться понять, как работают эти машины, играющие такую большую роль в нашей жизни.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

В этом кратком обзоре история нескольких миллионов лет излагается на нескольких страницах. Необходимо запомнить следующие утверждения:

1. Одни тела кажутся на ощупь горячими, а другие холодными.

2. Если горячее тело приведено в соприкосновение с холодным, то горячее тело охлаждается, а холодное нагревается. В конце концов они достигают состояния *теплового равновесия*, при котором оба тела на ощупь кажутся одинаково горячими (или холодными). Мы говорим, что между двумя телами происходит *теплообмен*, или *тепловое взаимодействие*.

3. Если существует закономерная связь между наблюдаемым изменением в системе и наблюдаемым изменением во внешней среде (или в другой системе), то мы говорим, что имеет место *взаимодействие* между данной системой и средой (или другой системой).

4. Кроме изменения степени нагретости тепловое взаимодействие может плавить лед, кипятить воду, вызывать увядание листьев, варить мясо, сушить одежду, обжигать глину и т. д.

5. Многие материалы, например кора, шерсть, древесина, перья, замедляют или препятствуют передаче теплоты. Мы называем такие материалы *тепловыми изоляторами*. Если изолятор уменьшает скорость взаимодействия двух тел, то взаимодействие является тепловым. Если изолятор не оказывает влияния, то взаимодействие осуществляется посредством работы.

6. Посредством *работы* совершается любое взаимодействие, которое не является тепловым, т. е. любое взаимодействие, которое не замедляется теплоизолятором. Такое взаимодействие всегда можно свести к поднятию груза как *единственному* наблюдаемому следствию. Взаимодействия, осуществляющиеся посредством совершения работы, могут приводить к тем же результатам, что и тепловые взаимодействия, например нагреть предмет.

7. Тепловые взаимодействия могут приводить к совершению работы. Устройства, превращающие теплоту в работу, называются *тепловыми двигателями*. Они играют самую важную роль среди машин, которые называются *первичными двигателями* и служат первоисточниками движущей силы.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Найдите слова *теплота* и *работа* в полном толковом словаре. Сколько различных значений приводится для каждого слова?

2. Перечислите не менее шести наблюдавшихся вами явлений различной природы, относительно которых можно, исходя из опыта, утверждать, что в них имеет место взаимодействие между двумя системами. Например, каждый раз, когда открывается дверца холодильника, внутри загорается свет. Следовательно, существует взаимодействие между дверцей и светом. (Кстати, как можно убедиться, что свет не горит, когда дверца закрыта?)

3. Соотношение (1) $W = F \cdot L$ определяет величину работы, произведенной силой F , действующей на пути L .

Баррель нефти содержит 159 литров. Принимая, что плотность нефти равна 0,8 кг/л, вычислите величину работы (в джоулях), необходимой для подъема этого количества нефти на поверхность земли из скважины глубиной 3000 м.

4. Типичный американский автомобильный двигатель может развивать мощность 200 л. с. (Считайте, что мощность в 1 л. с.

равна 746 Вт.) Средняя скорость потока воды через Ниагарский водопад — около $5700 \text{ м}^3/\text{с}$. Полный перепад высот, включая пороги и водопад, равен 96 м. Примем плотность воды равной $1000 \text{ кг}/\text{м}^3$. Сколько автомобильных двигателей нужно, чтобы перекачивать воду на уровень верхнего порога с такой же скоростью, с какой она падает вниз?

5. Придумайте как можно больше примеров таких процессов, в которых работа может приводить к тому же (или близкому) результату, к какому привело бы тепловое взаимодействие.

6. Перечислите все различные виды первичных двигателей, которые вы видели, о которых читали или которые можете придумать сами.

7. Перечислите различные виды тепловых двигателей, с которыми вам приходилось встречаться, о которых вы читали или можете себе представить мысленно.

2. НАСКОЛЬКО ГОРЯЧО ГОРЯЧЕЕ?

Одна из существенных черт науки состоит в том, что она дает количественное описание процессов и явлений. Чтобы стать предметом научного исследования, тепловые явления должны быть описаны с помощью числовых величин. В этой главе мы рассмотрим понятие **температуры** и начала **термометрии** — искусства измерять степень нагретости и выражать ее с помощью чисел.

СТЕПЕНЬ НАГРЕТОСТИ, ОПРЕДЕЛЯЕМАЯ НА ОЩУПЬ

Перечислим еще раз, что узнало человечество о тепловых явлениях вплоть до XVI в. включительно. На ощупь Чарли мог отличать горячее от холодного. Он знал, что если горячий и холодный предметы привести в соприкосновение, они взаимодействуют: горячий предмет охлаждается, а холодный — нагревается. Знал он и то, что некоторые материалы могут ослаблять или замедлять такое взаимодействие. Чарли обнаружил, что при выполнении механической работы, например путем трения двух сухих палочек друг о друга, можно нагреть предмет, не приводя его в контакт с более горячим предметом. Он также узнал, что тепловые взаимодействия могут приводить к разнообразным физическим и химическим изменениям.

Не сознавая этого, Чарли элементарными средствами получал механическую работу за счет источника тепла (Солнца). Его потомки значительно шире стали использовать теплоту для выполнения работы. К 1700 г. все важнейшие тепловые явления были качественно поняты и нашли практическое применение. Единственным исключением было использование работы для охлаждения. (Механический холодильник появился много позже тепловой машины. Только в середине XVIII в. шотландский врач Уильям Каллен обнаружил, что можно получить лед, откачивая пар из замкнутого сосуда с водой.)



*Кто это — огненный дракон?
Нет, ящер! В лихорадке он!*

Все эти сведения были чисто эмпирическими и качественными. Они позволяли делать только очень грубые предсказания. Человечество было знакомо с тепловыми явлениями, но не понимало их по-настоящему. Не было установлено никаких количественных соотношений. Как сказал Кельвин, если что-то нельзя выразить в числах, то об этом нам известно очень мало¹⁾. Основной количественной величиной при изучении тепловых явлений является температура. До сих пор мы старательно избегали упоминать это слово, потому что оно означает меру того, что мы называли степенью нагретости, а такой меры первобытное человечество не знало, хотя и имело дело с тепловыми явлениями. У Чарли не было термометра. Считать данный предмет горячим или холодным — целиком зависело от его чувства осязания.

Хотя осязание позволяет нам очень тонко чувствовать различие между холодным и горячим, фактически с его помощью можно определить только *разность температур*; именно этот термин здесь и далее мы будем использовать для обозначения степени нагретости объекта. Осязание не дает никакого числового значения. Более того, оно очень субъективно и легко приводит к ошибкам. Ощущение, даваемое осязанием, может изменяться в зависимости от предшествующих условий. Если вы играли в снежки без перчаток, то холодная вода из-под крана может показаться обжигающей. Текстура поверхности также может приводить к ошибкам. Простыня кажется холоднее, чем шерстяное одеяло при той же температуре. Короче говоря, палец не может служить для вполне объективных, а тем более количественных измерений температуры. Интервал температур, которые можно оценить на ощупь, очень ограничен. Наши

¹⁾ Как вспоминает Поль Лафарг, Маркс считал, что наука только тогда достигает совершенства, когда ей удастся пользоваться математикой. (Воспоминания о К. Марксе и Ф. Энгельсе. — М.: Мысль, 1983, т. 1, с. 143—144). — *Прим. ред.*



*Как палец леденит вода!
Умыться — слишком холодна!*

пальцы не выносят высоких температур, даже температуры кипения воды, и коченсют при температурах, близких к точке ее замерзания.

Нужно отметить, что зрение дает возможность расширить диапазон качественной оценки температур. Давно было известно, что цвет объекта говорит о степени его нагретости. Термины «белое каление», «темно-красное каление» используются очень давно (как и выражение «синий от холода»). Кроме того, следует заметить, что о температуре люди могли судить по плавлению различных металлов. Свинец не расплавится, пока температура не станет намного выше точки плавления льда. Для плавления золота требуется еще более высокая температура. Но все эти наблюдения не могли дать того, что нам нужно, — численного значения температуры.

ПЕРВЫЕ ТЕРМОМЕТРЫ

Первый зафиксированный шаг (относящийся к 1597 г. — *Ред.*) в развитии числовой температурной шкалы связан с термоскопом Галилея, который схематически показан на рис. 2.1. Когда верхняя часть сосуда соприкасается с теплым телом, воздух расширяется и вытесняет жидкость вниз. Наоборот, если сосуд охлаждается, воздух сжимается и жидкость поднимается по трубке. Таким образом, изменение высоты столба жидкости указывает на изменение температуры колбы. Как мы скоро узнаем, расширение и сжатие газа при изменении температуры в конце концов легло в основу современной стандартной шкалы температур. Однако прибор Галилея оставлял желать много лучшего. Во времена Галилея не знали о барометрах. Но мы сейчас понимаем, что высота жидкости в трубке зависит от атмосферного давления. Следовательно, при одной и той же температуре показания такого прибора на вершине горы отличались бы от показаний у ее подножия. Изменение атмосферного давления в течение суток также вносило бы ошибки. В общем, прибор Галилея мог *указывать* температуру и ее изменения, но не очень подходил для ее **измерения**. Поэтому его лучше назвать термоскопом, а не термометром.

Почти у каждого из нас слово *термометр* ассоциируется с градуированной тонкой стеклянной трубочкой с шариком на одном конце, содержащим жидкость. Таким термометром мама измеряла вам в детстве температуру, когда вы болели. Такой термометр висит на стене почти в каждом жилом помещении. Нет химической лаборатории, в которой не было бы нескольких термометров. Этот вездесущий прибор с жидкостью внутри стеклянной трубки был изобретен в середине XVII в. во Флорентийской академии наук и поэтому долгое время назывался флорентийским термометром (рис. 2.2). Первые термометры были несколько больше современных и состояли из стеклянного шарика, наполненного жидкостью, обычно спиртом; шарик присоединялся к стеклянной трубке, имеющей один и тот же внутренний диаметр по всей длине и размеченной через равные интервалы. Первоначально предполагалось, что объем трубки между двумя метками должен быть равен $1/1000$ объема шарика. Это условие требует очень высокого искусства стеклодувов, и вскоре шкалу стали наносить после сборки и заполнения термометра. Одна метка наносилась в том месте, где находился уровень жидкости при одной фиксированной, или реперной, температуре шарика, вторая — при другой фиксированной температуре. Расстояние между двумя реперными метками затем делилось дополнительными метками на равные интервалы, или «градусы».

Выбор реперных температур имеет интересную историю. В 1701 г. Исаак Ньютон предложил в качестве нижней фиксированной точки отсчета взять точку замерзания воды и приписать ей нулевое значение, а в качестве верхней такой точки — температуру «здорового мужчины», приписав ей значение 12. Несколько лет спустя Габриэль Давид Фаренгейт, немецкий механик, занимавшийся изготовлением приборов (он, кстати, первым использовал в термометре ртуть), предложил принять за нулевую точку низшую температуру, которую можно получить, используя смесь льда и соли. При этом температура человеческого тела по-прежнему оставалась равной 12. Такой большой «градус» был несколько неудобным, и потому его скоро разделили на восемь частей и получили 96 градусов между температурой смеси соли и льда и нормальной температурой тела человека.

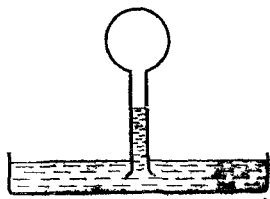


Рис. 2.1. Термоскоп Галилея. Он способен указывать изменения температуры, но не может с хорошей точностью измерять их.

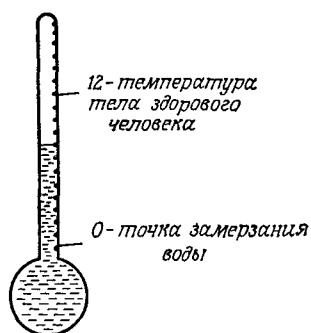


Рис. 2.2. Флорентийский термометр со шкалой, предложенной Ньютоном.

Фаренгейт показал, что температура смеси льда и воды постоянна и воспроизводима (т. е. всегда одна и та же). Он показал также, что температура, при которой кипит вода, при неизменном давлении всегда одинакова. На одном из его термометров, имеющем шкалу, линейно экстраполированную за температуру тела человека, точка кипения воды соответствовала градусной отметке 212, а точка заморзания воды — градусной отметке 32. Вскоре после смерти Фаренгейта две эти фиксированные точки были приняты повсеместно в качестве реперных. Шкала Фаренгейта, в которой точке заморзания воды соответствует значение 32, а точке кипения — значение 212, получила широкое распространение. Она до сих пор является самой употребительной температурной шкалой в англоязычных странах. Вас может удивить, что сейчас нормальная температура тела по этой шкале равна $98,6^\circ$, а не 96° . Нормальная температура за это время, конечно, не изменилась. Температура, которая является повышенной для нас, вероятно, была бы повышенной и для Чарли, хотя мы и не можем это экспериментально доказать. Различие, вероятно, вызвано недостаточной однородностью внутреннего диаметра трубки в первом термометре Фаренгейта. (Правда, у него могла быть понижена температура в тот день, когда он калибровал термометр!)

Франция вышла на сцену, когда великий французский естествоиспытатель Р. А. Ф. де Реомюр предложил разделить интервал между точками заморзания и кипения воды на 80 градусов. Его шкала еще используется в некоторых странах Европы, но не она обозначается буквой R. Если обозначение R относится к температурной шкале, то оно является сокращением фамилии Рэнкин — шотландского инженера, в чью честь названа абсолютная шкала Фаренгейта (о ней мы расскажем позже).

Деление интервала между точками заморзания и кипения воды на 100 градусов для получения 100-градусной шкалы было предложено несколькими учеными, но стало ассоциироваться

с именем шведского астронома Андерса Цельсия. С 1954 г. по решению 10-й Международной конференции по мерам и весам шкала, в которой нулевой отсчет соответствует точке замерзания воды, а отсчет 100 — точке кипения воды, официально называется *шкалой Цельсия*. Символ $^{\circ}\text{C}$ теперь означает «градусы Цельсия» и не является больше сокращением слов «градусы стоградусной шкалы». Несколько странно, что эта честь была оказана именно Цельсию. На шкале, которую предложил он, точка кипения воды была равна нулю, а точка замерзания 100!

ЧТО ЖЕ ТАКОЕ ТЕМПЕРАТУРА!

Изобретение стеклянных жидкостных термометров и установление температурных шкал однозначно определило операцию измерения величины, которую мы называем температурой. Поэтому, казалось бы, понятие температуры как фундаментальной величины можно считать хорошо установленным. Однако все оказывается не так просто. В работе первых исследователей температуры и в нашем описании используется одно неявное предположение, которое не имеет априорного обоснования. Если вы опустите термометр в ведро с водой и установите, что ее температура равна 39°C , а затем измерите температуру кирпича и она также окажется равной 39°C , то вы, естественно, будете ожидать, что при опускании кирпича в воду температура каждого из этих тел не изменится. Вы не ожидаете никаких изменений, ибо ваш опыт говорит о том, что при приведении в контакт двух тел с одинаковой степенью нагретости никаких изменений нагретости не происходит. Но отсутствие изменений отражает особое свойство реального мира, которое служит основой для введения понятия температуры. Вы *предполагаете*, что кирпич, вода и термометр имели нечто общее, потому что термометр показывал 39°C , будучи приведенным в контакт с каждым из двух других тел.

Это обстоятельство, которое является краеугольным камнем термометрии, было понято лишь много лет спустя, после того как были сформулированы *первое и второе начала термодинамики*. Впервые это подчеркнул Р. Х. Фаулер в 1931 г. Формулировка этого основного утверждения вследствие его основополагающей роли носит название **нулевого начала термодинамики**. Оно утверждает, что если степень нагретости тела *A* не изменяется при приведении его в контакт с телом *B* и степень нагретости тела *C* также не меняется при приведении его в контакт с телом *B*, то при установлении контакта между телами *A* и *C* их степени нагретости не изменятся. Или короче:

Два тела, находящиеся в тепловом равновесии с третьим, находятся в тепловом равновесии друг с другом.

Хотя сформулированные утверждения могут показаться очевидными¹⁾, они только кажутся такими, поскольку полностью согласуются с нашим повседневным опытом в отношении нагретости. По своей наивности даже Чарли посчитал бы это положение не требующим доказательства. Но, вообще говоря, нельзя ожидать, что отношение, имеющее место между A и B и между A и C , будет неизбежно иметь место между B и C . Два парня, которым нравится одна и та же девушка, совсем не обязательно нравятся друг другу. Вода смешивается со спиртом и бензин смешивается со спиртом, но вода и бензин не смешиваются. Таким образом, нулевое начало — это утверждение о природе реального мира, которое не выводится из более простых или более фундаментальных положений. Это первичный закон, который лежит в основе многих наших дальнейших рассуждений. Между тем существует менее абстрактная, но более неприятная трудность, связанная с понятием температуры и тем способом ее измерения, который мы до сих пор описывали.

Предположим, что у нас есть два термометра — ртутный и спиртовой. На оба нанесена шкала Цельсия по двум отметкам уровня жидкости, соответствующим температурам таяния льда и кипения воды. Расстояние между двумя этими отметками разделено на 100 равных градусов. Предположим, что вы опустили ртутный термометр в ведро с водой и нашли, что он показывает 50°C . Если в тот же момент вы опустите в ведро спиртовой термометр, то увидите, что он показывает около $48,5^{\circ}\text{C}$!

Еще более странными были бы показания термометра, заполненного водой. (Конечно, его можно использовать только при температурах выше 0°C). Если бы вода в ведре имела температуру 4°C , согласно ртутному термометру, то водяной термометр показал бы отрицательную «температуру» (потому что вода имеет максимальную плотность и, следовательно, минимальный объем при 4°C). Какой термометр правильный? На основании тех сведений о температуре, которыми мы пока располагаем, следует ответить, что правилен любой выбранный нами термометр. Иначе говоря, чтобы измерять температуру таким прибором, необходимо договориться о том, какая термометрическая жидкость используется. Можно принять ртутный термометр в качестве стандартного, но можно выбрать и другую жидкость. Какую бы жидкость мы ни применяли, все термомет-

¹⁾ Приведенные формулировки нулевого начала термодинамики выражают свойство транзитивности термодинамического равновесия, эквивалентное утверждению о существовании температуры. Строго говоря, ему должно было бы предшествовать постулирование существования самого состояния термодинамического равновесия (называемое иногда *общим началом термодинамики*). — Прим. ред.

ры, конечно, предполагаются согласованными в реперных точках. Но при всех других температурах в показаниях термометров, наполненных любой другой жидкостью, кроме стандартной, необходимо вносить поправки. Но если наш измерительный процесс зависит от поведения конкретного вещества (к тому же произвольно выбранного), то, вероятно, мы мало можем узнать о природе самой температуры. Наконец, возникает следующий вопрос: если значение температуры зависит от вещества, которое мы выбрали для ее измерения, то существует ли в действительности такая абсолютная, фундаментальная и универсальная величина, как температура?

ГАЗОВЫЕ ТЕРМОМЕТРЫ

Чтобы избавиться от указанной трудности, рассмотрим случай, когда термометрическим веществом служит газ. Ясно, что использовать его точно таким же способом, как жидкость, невозможно. Газ целиком заполняет весь содержащий его сосуд. Он не образует свободной поверхности или поверхности раздела. Его объем равен объему сосуда, в котором он находится. Однако при увеличении степени нагретости газ будет расширяться, т. е. увеличивать свой объем, если сосуд имеет упругие стенки, так что давление газа может оставаться постоянным. Наоборот, если объем сохраняется постоянным, то давление газа растет с увеличением степени нагретости. Такие эмпирические наблюдения, выполненные французскими физиками Ж. А. Ц. Шарлем (1787) Ж. Л. Гей-Люссаком (1802), стали основой газовых законов, которые мы обсудим в следующей главе. Сейчас мы просто констатируем, что давление газа при постоянном объеме увеличивается при повышении температуры.

В приборе, изображенном на рис. 2.3, на стеклянной трубке выгравирована линия (указанная стрелкой); она определяет объем газа, давление которого меняется с изменением температуры окружающей жидкости. Наблюдаемой термометрической величиной является давление, соответствующее данному объему при различных температурах, т. е. давление, которое требуется для поддержания мениска (границы раздела газ — жидкость) на выгравированной отметке. Давление измеряется весом столба жидкости в манометре, представляющем собой U-образную трубку, наполненную жидкостью. (Подробнее об измерении давления с помощью манометров говорится в приложении I.) На рис. 2.3 газовый термометр изображен только схематично. В действительности газовый термометр — это чрезвычайно сложно устроенный и сложный в обращении прибор. Нужно учесть изменение объема самой колбы при изменении

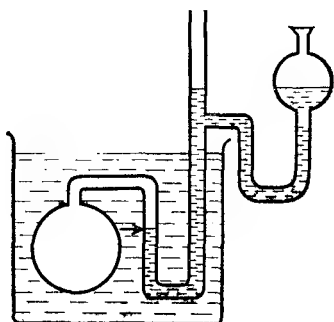


Рис. 2.3. Газовый термометр с постоянным объемом. Точный (хотя и громоздкий) прибор, с помощью которого можно определять абсолютную температуру.

температуры, вклад, вносимый в общее давление парами жидкости, используемой для определения объема, изменение плотности жидкости с температурой и т. д. Тем не менее, несмотря на практические сложности, принцип остается простым.

Ясно, что давление, показываемое манометром, будет выше, когда резервуар содержит кипящую воду, чем когда он содержит смесь воды со льдом. Ясно также, что можно произвольно определить отношение температур через отношение давлений:

$$\frac{T_s}{T_i} = \frac{p_s}{p_i}, \quad (1)$$

где индексы s и i означают точку кипения и точку замерзания воды (от английских слов *steam* — «пар» и *ice* — «лед»). Если определять это отношение для различных газов, скажем для гелия, азота, аргона и метана, начиная каждый раз с давления, примерно равного атмосферному в точке замерзания воды, т. е. $p = 760$ мм рт. ст. при $T = T_i$, то мы получим примерно одно и то же значение p_s/p_i независимо от используемого в термометре газа. Это постоянство убеждает нас в том, что определение отношения температур почти не зависит от конкретного выбора термометрического вещества, по крайней мере для этих нескольких газов.

Теперь примем, что можно изменять количество газа в колбе, так что давление в точке замерзания p_i может иметь любое наперед заданное значение. Мы обнаружим, что отношение давлений в точке кипения и в точке замерзания, p_s/p_i , будет в какой-то степени зависеть от количества газа в колбе, т. е. от давления p_i в точке замерзания. Затратив достаточно много времени, мы найдем закономерность, установленную рядом добросовестных исследователей, а именно оказывается, что с уменьшением начального давления p_i отношение давлений p_s/p_i для различных газов сходится к одному и тому же значению. Построив зависимости этого отношения от давления p_i (которое определяется количеством газа в колбе) для раз-

личных газов, мы получим график, представленный на рис. 2.4. При стремлении p_i к нулю, т. е. при экстраполяции значений к вертикальной оси, для *всех* газов получается *точно* одно и то же предельное значение p_s/p_i , равное $1,36609 \pm 0,00004$. Это обстоятельство, которое подтверждается для всех исследованных газов, означает, что отношение температур имеет одно и то же значение независимо от химического состава газа. Таким образом, теперь мы можем определить температурную шкалу, воспользовавшись условием, что для двух температур T_s и T_i имеет место соотношение

$$\frac{T_s}{T_i} = \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{p_s}{p_i} = 1,36609. \quad (2)$$

Это соотношение полностью не определяет шкалу, поскольку мы имеем две неизвестные величины T_s и T_i и только одно соотношение между ними. Введем также условие

$$T_s - T_i = 100. \quad (3)$$

Это условие устанавливает такую же *величину* градуса, как в шкале Цельсия, в которой $T_i = 0$ и $T_s = 100$. Решив совместно уравнения (2) и (3), нетрудно найти, что $T_s = 373,16$ и $T_i = 273,16$.

Для любой другой температуры T , соответствующей давлению p , можно написать

$$\frac{T}{T_i} = \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{p}{p_i}$$

или

$$T = T_i \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{p}{p_i} = 273,16 \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{p}{p_i}. \quad (4)$$

Другими словами, чтобы найти температуру тела в газовой термометрической шкале, нужно определить давление p газа данного объема, которое установится после того, как газ будет

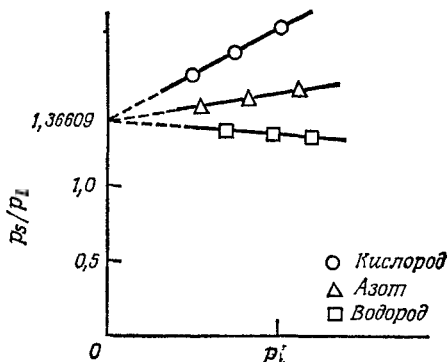


Рис. 2.4. Результаты измерений, выполненных с помощью газового термометра с постоянным объемом. В пределе очень низкого давления (плотности) все газы дают одно и то же экстраполированное значение отношения p_s/p_i .

находиться в контакте с телом в течение времени, достаточного для достижения теплового равновесия (практически это означает, что давление должно перестать меняться во времени). Кроме того, нужно определить давление p_i того же самого количества газа, заключенного в том же объеме и находящегося в тепловом равновесии со смесью льда и воды. Температуру T тогда можно найти, умножив отношение давлений p/p_i на 273,16. Чтобы иметь точный результат, необходимо взять предельное значение этого отношения при уменьшении количества газа в данном объеме.

МЕЖДУНАРОДНАЯ ШКАЛА ТЕМПЕРАТУР

Очевидно, что газовый термометр — не очень удобный прибор. Он громоздок, сложно устроен, с ним трудно работать. Чтобы произвести одно надежное измерение температуры с помощью газового термометра, может потребоваться несколько месяцев. Поэтому такие измерения проводятся только в нескольких лабораториях мира (одна из них — Национальное бюро стандартов в Вашингтоне). Для повседневного использования VII Генеральный конгресс мер и весов в 1927 г. принял гораздо более удобную шкалу, насколько возможно близкую к газовой термометрической шкале. Эта практическая шкала, с тех пор несколько раз пересмотренная, основана на нескольких реперных точках, которые тщательно измерены в лабораториях, специализирующихся на газовой термометрии. Последний вариант международной практической температурной шкалы был согласован Международным комитетом по мерам и весам в октябре 1968 г. Эта шкала сокращенно обозначается МПТШ-68 (ITS-68), а температура, измеренная по такой шкале, обозначается t_{68} (для шкалы Цельсия) и T_{68} (для шкалы Кельвина, которую мы кратко опишем ниже); реперные точки этой шкалы приведены в табл. 2.1.

Кроме приведенных в табл. 2.1 реперных точек международной шкалы строго определяет процедуру интерполяции для получения промежуточных температур. Для определения промежуточных температур используются платиновые термометры сопротивления и платиново-родиевые термопары¹⁾. В термометре сопротивления используется тот факт, что при повышении температуры электрическое сопротивление чистого металла увеличивается по закону, воспроизводимому с высокой точностью. Термопара состоит из двух проводников, сделанных из

¹⁾ Для полноты следует указать также на использование в качестве так называемых образцовых приборов в рамках МПТШ-68 для области низких температур германиевых термометров сопротивления, а для высоких температур — оптических пирометров. — *Прим. ред.*

Таблица 2.1. Реперные точки Международной практической температурной шкалы 1968 г.

Равновесное состояние	T_{eq} К	t_{eq} °С
Тройная точка * равновесного водорода	13,81	—259,34
Точка кипения водорода при 25/76 атм	17,042	—256,108
Точка кипения водорода при 1 атм	20,28	—252,87
Точка кипения неона при 1 атм	27,402	—246,048
Тройная точка кислорода	54,361	—218,789
Точка кипения кислорода при 1 атм	90,188	—182,962
Тройная точка воды	273,16	0,01
Точка кипения воды при 1 атм	373,15	100
Точка затвердевания цинка	692,73	419,58
Точка затвердевания серебра	1235,08	961,93
Точка затвердевания золота	1337,58	1064,43

* Тройная точка — это температура, при которой для данного вещества сосуществуют твердое состояние, жидкость и пар.

разных металлов, например платины и сплава платины с родием, которые спаяны вместе на обоих концах. Один из проводников затем разрезается в середине, и полученные концы подключаются к прибору, измеряющему электродвижущую силу, т. е. разность потенциалов. Измеренная э. д. с. (или напряжение) очень мала, но она вполне определенным и воспроизводимым образом зависит от разности температур между двумя спаянными концами. Поскольку электрические измерения сопротивления или потенциала легко выполнить с большой точностью, термометры сопротивления и термопары широко используются в качестве температурных датчиков.

Кроме исходных реперных точек, приведенных в таблице, международная шкала определяет ряд вторичных реперных точек, основанных на температурах плавления и кипения различных веществ. Используя определение первичных и вторичных реперных температур вместе с описанием способов получения промежуточных температур, любая лаборатория может сравнительно легко прокалибровать свои термометры и измерять температуры по международной шкале с пренебрежимо малыми ошибками.

Температура, которую мы называли точкой замерзания воды, T_i не фигурирует в современном определении газовой термометрической шкалы, и поэтому ее нет в табл. 2.1. Ее заменила так называемая **тройная точка** воды T_{tp} — температура, при которой сосуществуют лед, вода и водяной пар (индекс tp — сокращение английских слов *triple point* — «тройная точка»). **Точку замерзания воды**, определенную как температуру хорошо

размешанной смеси льда и воды, насыщеннoй воздухом при давлении 1 атм, трудно воспроизвести. Растворимость воздуха в воде мала, но еe нельзя пренебрегать. (Любое вещество, растворенное в воде, снижает температуру ее замерзания.) Но в воде, образовавшейся из тающего льда, воздуха нет. Поэтому однородная смесь насыщеннoй воздухом воды и тающего льда не находится в действительности в строго определенном равновесном состоянии, ибо фактическое состояние зависит от скорости перемешивания, т. е. от того, сколько воздуха растворено в воде.

После нескольких лет дискуссии Генеральная конференция по мерам и весам в 1954 г. окончательно приняла предложение, выдвинутое впервые Джеймсом Джоулем и Уильямом Томсоном (лордом Кельвином) 100 лет назад. Предложение состояло в том, чтобы для полного определения газовой термометрической шкалы использовать единственную точку, т. е. заменить соотношение (3) единственной реперной температурой. В качестве этой единственной реперной точки была выбрана тройная точка воды. Это температура, при которой лед, водяной пар и вода сосуществуют в отсутствие воздуха и любых других веществ, способных заметно растворяться в воде. Ее значение было принято равным 273,16 градуса. Температура тройной точки воды легко воспроизводится с точностью $\pm 0,00008^\circ\text{C}$ и обеспечивает очень удобный абсолютный эталон. Таким образом, газовая шкала теперь определяется следующими соотношениями:

$$\frac{T}{T_{tp}} = \lim_{p_{tp} \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tp}}, \quad (5)$$

$$T_{tp} = 273,16. \quad (6)$$

Интересно, что в этой шкале точке таяния льда соответствует температуре 273,15, что только на 0,01 градуса отличается от значения, полученного из соотношений (2) и (3). Вы могли бы сказать об этом: много шума из ничего. Чарли наверняка подумал бы так. Действительно, в точке таяния льда неточность, равная 0,01 градуса, составляет только 0,003 %. Однако при очень низких температурах, при которых исследуется, например, сверхпроводимость в металлах или сверхтекучесть в жидком гелии, относительная ошибка может стать значительной. Сегодня многие измерения проводятся при столь низких температурах, как 0,01 градуса. Тогда неточность, равная 0,01, составляет 100 %! (Чарли остается скептиком!)

Позже мы узнаем, что газовая термометрическая шкала совпадает с так называемой *абсолютной термодинамической шкалой*, которая вообще не зависит ни от какого термометрического вещества. Эта абсолютная шкала называется шкалой Кель-

*Коль огнем горит все тело,
Аспирин поправит дело.*



вина в честь шотландца Уильяма Томсона (ставшего впоследствии лордом Кельвином), который много сделал для развития современной термодинамики. Поэтому мы будем использовать прописную букву T — обычное обозначение для абсолютной температуры — и указывать конкретное значение числом с последующей буквой К, например 98 К. Следует, однако, понимать, что использование таких обозначений предполагает совпадение (которое мы не доказали) газовой шкалы со шкалой, которую мы еще не определили!

Эквивалентная абсолютная шкала Фаренгейта называется шкалой Рэнкина в честь шотландского инженера Уильяма Джона Мак-Кворна Рэнкина, современника Кельвина и одного из основоположников современной термодинамики. Температуры в этой шкале обозначаются буквой R, например $491,69\text{ R} = 273,16\text{ K}$. Шкалу Рэнкина можно определить с помощью соотношения (2) и соотношения, определяющего размер градуса Фаренгейта:

$$\frac{T_s}{T_i} = \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{p_s}{p_i} = 1,36609,$$

$$T_s - T_i = 180. \quad (7)$$

Нетрудно найти, что $T_i = 491,68$ и $T_s = 671,68$. С 1968 г. шкалы Фаренгейта и Рэнкина определяются с помощью шкалы Кельвина. Именно, принято точное равенство $1\text{ R} = (5/9)\text{ K}$. Таким образом, точке замерзания воды соответствуют значения $T_i = 491,67\text{ R}$ и $t_i = 32,00^\circ\text{F}$, а тройной точке воды $T_{ip} = 491,69\text{ R}$ и $t_{ip} = 32,02^\circ\text{F}$.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

В этой главе содержатся важные сведения, замаскированные большим количеством исторического материала. Если опустить исторические подробности, то останутся следующие утверждения, касающиеся существенных свойств температуры и ее измерения:

1. *Температура* — это количественная мера степени нагретости тела. Ее существование — свойство реального мира, лежащее в основе *нулевого начала термодинамики*: если степени нагретости двух тел не изменяются при приведении их в контакт с третьим телом, то степени нагретости этих двух тел не изменятся и при приведении их в контакт друг с другом.

2. *Термометры* представляют собой устройства, которые, будучи приведены в контакт с телом, указывают его температуру, выраженную через некоторую наблюдаемую величину. В качестве таких *термометрических величин* чаще всего используются длина столба жидкости, давление газа при постоянном объеме, сопротивление проводника, разность потенциалов между двумя спаями различных металлов.

3. *Температурная шкала* устанавливается путем выбора двух подходящих реперных точек. Числовое значение приписывается либо каждой из этих точек, либо одной из них и их разности или отношению. В качестве реперных температур часто используются точки кипения и замерзания воды (при давлении 1 атм). В популярной шкале Фаренгейта точка замерзания воды равна 32°F, а точка кипения 212°F. В наиболее широко распространенной шкале Цельсия точка замерзания воды равна 0°C, а точка кипения 100°C.

4. *Шкала идеального газового термометра* стала почти универсально принятой стандартной шкалой. Она определяется соотношением

$$\frac{T}{T_{tp}} = \lim_{p_{tp} \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tp}},$$

где p — давление данного объема газа при температуре T , T_{tp} — температура тройной точки воды (при которой сосуществуют лед, вода и водяной пар). Для T_{tp} принято значение 273,16. Для определения предельного значения отношения p/p_{tp} , когда количество газа, находящегося в постоянном объеме, становится предельно малым, требуются точные трудоемкие измерения.

5. Шкала газового термометра является абсолютной шкалой, так как ее определение предусматривает существование температуры абсолютного нуля. Поскольку она совпадает с абсолютной *термодинамической температурной шкалой Кельвина*, которая не зависит от свойств какого-либо вещества, мы будем использовать обозначение K при указании абсолютных температур, полученных с помощью газового термометра. Абсолютная шкала, в которой градус имеет такую же величину, как в шкале Фаренгейта, определяется через шкалу Кельвина точным соотношением $1 R = (5/9) K$. Таким образом, температуру по шкале Рэнкина можно получить, добавляя 459,67 к темпера-

туре по шкале Фаренгейта. Температура по шкале Кельвина получается добавлением числа 273,15 к температуре по шкале Цельсия.

6. Так как газовая термометрия — очень сложное искусство, по международному соглашению принята *международная практическая температурная шкала*. Она установлена с целью получить шкалу, как можно более близкую к шкале газового термометра, но определенную посредством нескольких легко воспроизводимых температурных точек, которым приписаны значения, полученные с помощью газового термометра. В качестве таких реперных точек обычно берутся температуры кипения, замерзания или тройных точек различных чистых веществ. Кроме того, в определение шкалы входит описание интерполяционных процедур, обеспечивающих определение температуры между реперными точками. В интерполяционных процедурах используются термопары и платиновые термометры сопротивления.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Перечислите как можно больше наблюдаемых величин, которые изменяются с изменением температуры и которые можно было бы (по крайней мере в принципе) использовать для ее измерения. Пусть вас не связывают практические соображения. Например, высота звука гитарной струны зависит от ее натяжения, а следовательно, и от температуры, однако этот эффект трудно использовать для создания термометра.

2. Самую низкую точку кипения имеет гелий: при нормальных условиях (давление 1 атм) она равна $-268,93^{\circ}\text{C}$. Самую высокую температуру плавления (3410°C) среди металлов имеет вольфрам. Определите соответствующие температуры по шкалам Кельвина, Фаренгейта, Рэнкина.

3. При какой температуре по шкале Кельвина численные значения температур по шкалам Цельсия и Фаренгейта совпадают?

4. Длина столбика жидкости в стеклянном жидкостном термометре, опущенном в кипящую воду, равна 80 мм; если термометр находится в ледяной воде при 0°C , то его длина равна 40 мм. Какой будет длина столбика, когда термометр опущен в жидкость с температурой 40°C , 200 K ; 110°F ; 620 R ?

5. При определении точки плавления металлического сплава с помощью газового термометра получены следующие значения давления газа при соответствующих значениях давления в тройной точке воды (давление указано в мм рт. ст., $1\text{ атм} = 760\text{ мм рт. ст.}$):

p_{tp}	100,0	200,0	300,0	400,0
p	233,4	471,6	714,7	962,9

Определите предельное значение отношения p/p_{tp} , когда p_{tp} стремится к нулю. Какова температура плавления сплава, если температура тройной точки равна 273,16 К?

6. Если в газовом термометре постоянного объема используется идеальный газ, то $T_s/T_{tp} = p_s/p_{tp} = 1,36605$ и вообще $T_1/T_2 = p_1/p_2$. Индексы s и tp означают точку кипения и тройную точку воды, а 1 и 2 — любые две температуры. Определите T_s и T_{tp} в абсолютной «ньютоновской» шкале, для которой $t_s - t_{tp} = 23$. Какова температура абсолютного нуля по неабсолютной ньютоновской шкале, в которой $t_{tp} = 0^\circ\text{C}$?

7. Если бы была принята стоградусная шкала, предложенная Андерсом Цельсием, то температура замерзания воды составляла бы 100°C , а температура кипения воды 0°C . Шкала газового термометра тогда могла бы быть определена следующими уравнениями:

$$\frac{T_i}{T_s} = \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{p_s}{p_i},$$

и

$$T_i - T_s = 100$$

и в общем случае $T_i/T = \lim_{p_i \rightarrow 0} p/p_i$.

Какой температуре соответствовала бы по такой шкале:

- точка замерзания воды;
- точка кипения воды;
- температура, равная 0 К;
- температура, равная 10^8 К (примерно такая температура требуется для осуществления реакции термоядерного синтеза)?

8. Э. д. с. термопары может быть представлена в виде

$$\mathcal{E} = a + b(t - t_o) + c(t - t_o)^2,$$

где a , b и c — константы для данной термопары, t — температура по Цельсию, $\mathcal{E}$ — электродвижущая сила и индекс o означает точку таяния льда, 0°C , или 273,15 К.

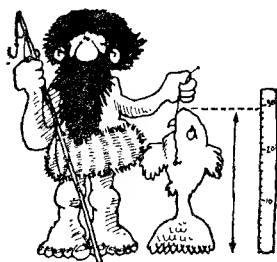
а) С помощью констант a , b , c определите стоградусную температурную шкалу (100 градусов между точками замерзания и кипения воды), линейную по $\mathcal{E}$.

б) Найдите выражение для $\mathcal{E}$ через a , b , c и температуру по Кельвину T . Чему равна э. д. с. $\mathcal{E}$ при абсолютном нуле?

в) Определим шкалу температур θ соотношением $\theta/\theta_i = \mathcal{E}/\mathcal{E}_i$, где $\theta_i = 200$. Каким будет значение θ при $t = -100^\circ\text{C}$?

9. Определим температурную шкалу соотношением

$$\frac{T_s}{T_i} = \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{p_s}{p_i} = 1,36609$$



*Коль рыбаку линейку дать,
Рыбацких сказок не слышать!*

как в газовой термометрии, но в качестве дополнительного условия используем шкалу Реомюра: $T_s - T_i = 80$.

а) Найдите численные значения точки кипения и замерзания воды по абсолютной шкале Реомюра.

б) Если точка замерзания воды на обычной шкале Реомюра равна $t_i = 0$, то чему равна температура t_i по абсолютной шкале?

в) Какова температура плавления свинца (327°C) по абсолютной шкале Реомюра?

10. Определите шкалу так же, как в предыдущей задаче, но взяв в качестве второго условия $T_s = 100$. Найдите по этой шкале температуру замерзания и кипения воды и плавления свинца (327°C).

3. СИСТЕМЫ, ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ И СОСТОЯНИЯ

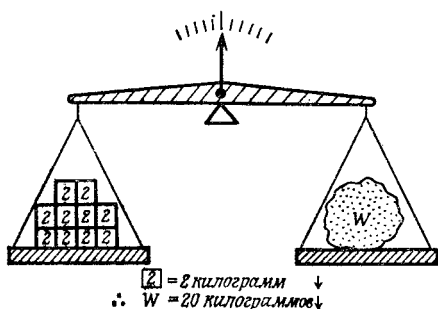
В предыдущей главе мы проследили развитие термометрии — того раздела науки, который устанавливает способы численной оценки степени нагретости тела (что требует и немалого искусства от экспериментатора). Количественная мера степени нагретости называется температурой. Теперь рассмотрим соотношение между температурой и другими характеристиками тела или системы, которые можно выразить численно и которые мы будем называть *параметрами состояния*¹⁾. В результате этого рассмотрения мы придем к *уравнению состояния* — алгебраическому соотношению между значениями параметров.

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ОБЩИХ ТЕРМИНОВ

В некотором смысле любую область науки можно рассматривать как совокупность связанных между собой определений, описывающих те системы, которые изучает данная область. Слово «система» происходит от греческого слова, буквально означающее «целое, составленное из частей». Оно имеет много значений, зависящих от контекста. В нашем изложении термин *система* будет относиться к той части реального мира, которую мы изучаем. Это может быть сосуд с газом, ведро воды, облако, машина, растение или планета. Часто система определяется с помощью ее *границы* — воображаемой оболочки, которой можно приписать почти любое желаемое свойство. Она может быть абсолютно жесткой или абсолютно упругой, непроницаемой или проницаемой для вещества, полностью теплоизолирующей или идеально проводящей тепло. Граница не является материальной, т. е. не дает вклада в массу вещества системы и окружающей среды. Часто удобно отождествлять границу с замкнутой

¹⁾ Автор использует термины *properties*, т. е. свойства. Мы будем использовать для этих величин обычный термин *параметры* (или *функции*) *состояния*. — Прим. перев.

Рис. 3.1. Пример измерения физической величины, являющейся параметром состояния. Масса системы определяется сравнением силы тяжести, действующей на систему и на эталонную массу.

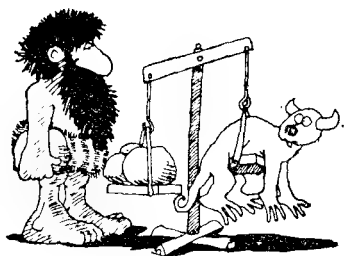


геометрической поверхностью, с одной стороны которой находится система, а с другой — остальная часть реального мира, т. е. *среда*. На плоском рисунке такая граничная поверхность обычно изображается простой замкнутой кривой произвольной формы.

Рассмотрим **механику**, т. е. область науки, имеющую дело с системами, полное количественное описание которых можно свести к соотношениям между массой, длиной и временем. Иногда в качестве независимой величины рассматривается сила, но если использовать законы движения Ньютона, силу можно выразить также через массу, длину и время. (Определения и единицы измерения см. в приложении I.) Эти величины и различные комбинации их, такие, как площадь (длина · длина), давление (сила/площадь), объем (длина · длина · длина), плотность (масса/объем), выражаются числами, которые можно получить с помощью известных и вполне определенных операций, называемых измерениями. (Например, **длина** тела определяется тем, сколько раз укладывается эталонный стержень (масштаб — *Ред.*) от одного конца тела до другого. Конечно, обычно мы используем линейку или рулетку (соответственно стержень или ленту с нанесенными отметками), облегчающие подсчет. Подобным образом **массу** тела можно измерить, определив, сколько предметов стандартной массы потребуется, чтобы уравновесить данное тело на весах, или насколько тело растягивает предварительно проградуированную пружину, на которой оно подвешено (рис. 3.1). Величины, которые определяются с помощью этих (или аналогичных) измерительных операций, называются



Швейцарские часы, заметьте, Удобней несколько, чем эти.



*Мало весит — это худо!
Рановато ей на блюдо.*

параметрами системы. Состояние системы определяется численными значениями ее параметров.

Можно полагать, что Чарли начал заниматься такими численными измерениями, как только научился считать. Вероятно, он измерял время, т. е. подсчитывал число дней (по числу появлений Солнца), месяцев (по фазам Луны) и лет (по сменам времен года). Меньшие интервалы времени он мог измерять по положению Солнца днем и Луны или звезд ночью. Расстояния можно было определить числом укладываемых на них мерительных колышков, числом шагов или дней пути¹⁾. Объем воды Чарли мог измерить, вычерпывая ее, например, скорлупой, а объем зерна — пересыпая его горстями. Измерение массы было для него более трудной задачей, пока он не понял принципа действия весов и не снабдил их некоторой шкалой.

В предыдущей главе мы узнали, что температура, как и длина, представляет собой величину, которая определяется путем заданной последовательности измерительных операций. Как и длина, для указания величины которой можно использовать различные произвольно установленные единицы (дюйм, метр или световой год), температуру можно выразить в единицах любой из произвольно определенных шкал. Но температура по своей природе отличается от механических параметров. Ее нельзя выразить только через массу, длину и время. Хотя мы можем измерять температуру системы, используя механические величины²⁾, например длину столбика жидкости или давление газа, температура как параметр, или свойство, системы включает в себя нечто большее, чем содержит измеряемая механическая переменная. Чтобы получить значение температуры пу-

¹⁾ Заметим, что последний из перечисленных способов определения расстояния в действительности весьма нетривиален: он требует введения понятия скорости и предположения о ее постоянстве (такова, например, единица длины «световой год», используемая в астрономии). — *Прим. ред.*

²⁾ Уточним, что температура вообще не может быть измерена непосредственно, и об ее изменении можно судить только по изучению других физических свойств тел (не обязательно механических), однозначно с ней связанных; такие свойства называют термометрическими, и они лежат в основе устройства всех термометров. — *Прим. ред.*

тем измерения этой переменной, необходимо иметь опорное (реперное) значение переменной при некоторой вполне определенной и воспроизводимой степени нагретости (соответствующей, например, таянию льда или кипению воды). Таким образом, температура представляет собой еще один независимый параметр, который наряду с массой, длиной и временем необходим для описания и изучения системы.

ПОЧЕМУ ТЕМПЕРАТУРА ВХОДИТ В РАССМОТРЕНИЕ!

Рассмотрим простой *идеальный* маятник. Его *движение* и *период* полностью определяются длиной подвеса и напряженностью гравитационного поля (или, что то же самое, ускорением свободного падения. — *Ред.*). Температура маятника не играет никакой роли и не входит в уравнения, описывающие его поведение. Но все мы знаем, что движение *реального* маятника только приближенно описывается идеальным законом (рис. 3.2). Реальный маятник постепенно останавливается, даже если он находится в вакууме, где сопротивление воздуха пренебрежимо мало. При этом длина подвеса маятника и напряженность гравитационного поля, в котором он движется, остаются неизменными. Таким образом, чисто механическое рассмотрение или описание оказывается так или иначе неполным. Это происходит, конечно, из-за того, что мы называем «трением в подвесе», — именно оно делает систему диссипативной, или неконсервативной. Согласно законам механики, анализ движения идеального маятника строго применим лишь к консервативной системе, т. е. к системе без трения и любых других источников диссипации.

Мы несколько вольно употребили слова *трение* и *диссипация*. Многие интуитивно ощущают смысл этих терминов, но едва ли могут дать им точное объяснение. В данный момент мы просто примем, что трение и диссипация — это явления, которые подавляют механическое движение в реальных системах при отсутствии непрерывно подводимой к системе извне работы. Такое подавление, или затухание, происходит всегда — может быть, медленно, но неумолимо, — и в конце концов приводит к полной остановке. Сейчас для нас более важно, что с затуханием движения связаны другие наблюдаемые изменения.

Внимательно наблюдая за движением реального маятника, мы заметим, что по мере замедления его движения подвес нагревается. Подобное возрастание температуры происходит при остановке прыгающего мяча, вращающегося колеса и других реальных движущихся систем. Конечно, температура возрастает и в том случае, когда движение этих систем поддерживается за счет непрерывного подведения работы. В таком случае

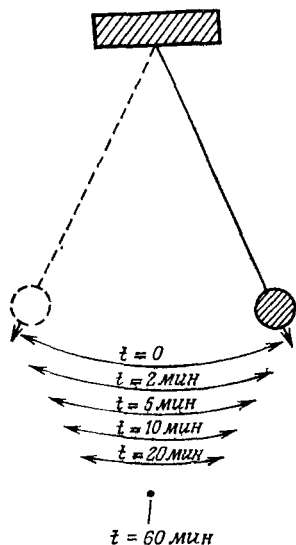


Рис. 3.2. Поведение реального маятника: амплитуда колебаний постепенно уменьшается до нуля. Чтобы дать по-настоящему полное описание этого процесса, необходимо учитывать температуру наряду с чисто механическими параметрами, достаточными для описания идеального маятника. (Последний никогда не должен был бы остановиться!)

температура обычно повышается до тех пор, пока не достигнет некоторого стационарного значения, при котором скорость теплообмена со средой равна скорости возникновения теплоты за счет подводимой работы. Отсюда, очевидно, следует, что *полный* анализ реальной системы должен учитывать все изменения температуры и тепловые взаимодействия, которые происходят между системой и ее окружением.

В самом деле, температура дает *возможность* исчерпывающего описания механической системы, даже если эта система неконсервативна. Учет изменений температуры и связанного с ними теплового взаимодействия позволяет также дать более полное описание систем и явлений другого рода, сопровождающихся процессами диссипации. Температура проводника, по которому течет электрический ток, повышается из-за сопротивления проводника. В потоке жидкости к увеличению температуры приводит вязкость. Такие температурные и тепловые эффекты в электродинамике и механике обычно приписываются «несовершенству» реальных систем. Но именно такие эффекты изучает **термодинамика**, которая рассматривает прежде всего изменение температуры, связанное с теплообменом и совершением работы. Слово «термодинамика» состоит из двух греческих слов, означающих «тепло» и «сила», и об этой науке идет речь в нашей книге. Возникшая в связи с задачей определения КПД тепловых машин, т. е. определения количества топлива, необходимого для совершения определенной работы, термодинамика

превратилась в общий метод расчета систем любого вида, особенно тех систем, в которых имеет место теплообмен и температура является существенной переменной.

СООТНОШЕНИЯ, В КОТОРЫЕ ВХОДИТ ТЕМПЕРАТУРА

Мы подчеркнули, что температура представляет собой измеряемую величину, или параметр, т. е. количественную характеристику физической системы. Она дополняет другие параметры, которые можно выразить через массу, длину и время, и имеет совершенно иную природу. Однако мы видели, что различные операции, с помощью которых измеряется температура, основаны на зависимости от температуры других физических величин. Стекланный жидкостный термометр работает благодаря тому, что жидкости расширяются при нагревании. В других, менее обычных термометрах используются изменения электрических величин, возникающие при изменении температуры. Так, в термореле используется электродвижущая сила, т. е. разность потенциалов, возникающая, когда два биметаллических спая находятся при разных температурах. Газовый термометр обеспечивает наиболее надежное измерение температуры, так как он дает одно и то же значение независимо от применяемого газа. Действие газового термометра основано на пропорциональности между температурой и давлением газа при постоянном объеме.

Рассмотрим теперь зависимость некоторых физических величин от температуры, вспомнив соотношения, которые определяют шкалу газового термометра:

$$\frac{T}{T_{tp}} = \lim_{p_{tp} \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tp}}, \quad T_{tp} = 273,16 \text{ К.}$$

Ограничимся в данный момент случаем, когда давление так низко, что $T/T_{tp} = p/p_{tp}$. Это соотношение можно записать в виде

$$p = (p_{tp}/T_{tp}) T = kT, \quad (1)$$

где k — постоянная, равная отношению p к T в тройной точке (т. е. в точке, где сосуществуют лед, вода и водяной пар). Это соотношение, справедливое при *постоянном объеме* и для определенного количества газа в термометре, объединяет два эмпирических закона, которые были сформулированы задолго до развития техники газовой термометрии.

Первый закон был сформулирован английским естествоиспытателем Робертом Бойлем в 1662 г. **Закон Бойля** утверждает, что давление газа при постоянной температуре обратно пропор-

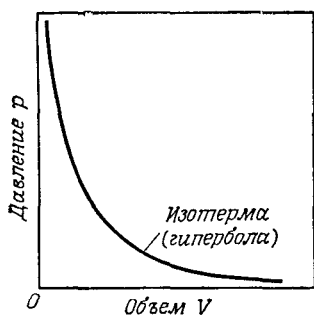


Рис. 3.3. Закон Бойля — Мариотта. Если газ находится при постоянной температуре, то произведение pV также постоянно. Кривая, изображающая зависимость p от V , имеет форму гиперболы, как видно из рисунка.

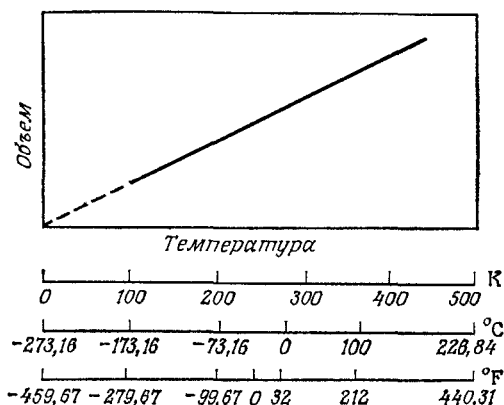
ционально его объему. Если объем становится вдвое больше, то давление — вдвое меньше, и наоборот. Кривая, изображающая зависимость давления от объема при постоянной температуре (рис. 3.3), имеет форму *гиперболы*. Мы будем обычно называть такую кривую *изотермой*, имея в виду, что она представляет на p — V -диаграмме геометрическое место всех точек, соответствующих одной и той же температуре (для данного количества газа). В 1676 г. закон был независимо открыт французским физиком Эдмом Мариоттом и иногда называется *законом Мариотта*¹⁾.

Второй эмпирический *газовый закон* был открыт, как мы уже упоминали, в 1787 г. французским физиком Жаком Александром Цезарем Шарлем, который первым начал использовать водород в баллонах. Он был независимо открыт и впервые опубликован в 1802 г. соотечественником Шарля — Жозефом Луи Гей-Люссаком. **Закон Шарля** (или Гей-Люссака) утверждает, что при постоянном давлении объем газа линейно зависит от температуры²⁾. Конечно, первые экспериментаторы измеряли температуры не в единицах абсолютной шкалы. Они использовали стеклянные жидкостные термометры с эмпирической шкалой (например, Цельсия или Фаренгейта). Оказывается, что объем газа при достаточно низком постоянном давлении линейно зависит от любой из этих эмпирических температур, так же как от абсолютной температуры (это показано на рис. 3.4). Различие состоит в том, что на абсолютной шкале нулевому значению объема (получаемому экстраполяцией) отвечает нулевая температура. На эмпирической шкале нулевое значение объема соответствует отрицательной температуре, так как точка,

¹⁾ В отечественной литературе этот закон принято называть законом Бойля — Мариотта. — *Прим. перев.*

²⁾ Законом Шарля чаще в отечественной литературе называют утверждение о том, что давление при постоянном объеме пропорционально температуре. — *Прим. перев.*

Рис. 3.4. Закон Гей-Люссака. Объем газа при постоянном давлении линейно возрастает при повышении температуры, измеренной по любой принятой шкале. Только при использовании абсолютной шкалы (например, Кельвина или Рэнкина) V и T для идеального газа одновременно обращаются в нуль.



которой приписано нулевое значение температуры, выбрана произвольно (например, точка замерзания воды).

Если использовать абсолютную температуру, два газовых закона можно записать следующим образом:

Закон Бойля — Мариотта: $pV = \text{const}$ (при постоянной температуре T)

Закон Гей-Люссака: $\frac{V}{T} = \text{const}$ (при постоянном давлении p).

Соотношение, объединяющее оба эти соотношения, имеет простой вид:

$$\frac{pV}{T} = \text{const}. \quad (2)$$

Это общее соотношение между давлением, объемом и температурой (абсолютной) справедливо для данного объема любого газа, подчиняющегося законам Бойля — Мариотта и Гей-Люссака. Такое соотношение, связывающее два или более параметра, характеризующие вещество, называется **уравнением состояния**. Заметим, что уравнение (2) сводится к (1) при фиксированном V .

МОЛИ И МОЛЕКУЛЫ

Если немного поработать с уравнением (2), то можно быстро убедиться в том, что интуиция могла бы подсказать сразу: значение постоянной в правой части (2) зависит от количества (массы) газа. При данных температуре и давлении в объеме 2 см^3 должно быть в два раза больше газа, чем в 1 см^3 . Таким образом, если в уравнении (2) объем при данных p и T удваи-

вается, то значение левой части будет в два раза больше. Поэтому, чтобы уравнение оставалось справедливым, значение постоянной в правой части также нужно удвоить. Точно так же, если бы мы хотели увеличить в три раза давление при заданных объеме и температуре, мы должны были бы утроить количество газа и, следовательно, во столько же раз увеличить постоянную. Чтобы понять, каким образом эта постоянная вычисляется, нужно представлять себе, что такое *молярная масса*. Если это понятие вам вообще незнакомо, прочитайте краткий очерк атомной теории вещества на стр. 61; если же этого вам не требуется, то двинемся дальше.

Обычно значение постоянной в уравнении (2) относят к количеству газа, называемому **молем**, и это оказывается удобным. **Моль** любого вещества — это число единиц массы (например, граммов, килограммов и тонн), равное молекулярной массе вещества. Так, 1 моль водорода равен 2 г, 1 фунт-моль воды равен 18 фунтам, 1 тонна-моль кислорода равна 32 тоннам, 1 киломоль двуокиси углерода равен 44 кг¹⁾. Нетрудно понять, что 1 моль любого вещества должен содержать одно и то же количество молекул, так как шкала молекулярной массы основана на относительной массе молекул. Количество молекул, содержащееся в 1 моль, называется **числом Авогадро** и равно $6,023 \cdot 10^{23}$. Следовательно, 1 кмоль, например 32 кг кислорода, содержит $6,023 \cdot 10^{26}$ молекул. Это — невероятно большое число. Если бы каждая из молекул, составляющих 2 г водорода, превратилась в песчинку, то их было бы достаточно, чтобы покрыть Землю слоем в 1 м!

Амадео Авогадро, итальянский физик, в 1811 г. предположил, что равные объемы газа при одних и тех же условиях, т. е. при одинаковых температурах и давлениях, содержат одно и то же количество молекул независимо от химического состава газа. Эта гипотеза, называемая иногда **законом Авогадро**, была подтверждена для всех веществ, находящихся при условиях, которые обеспечивают правильное значение температуры в газовом термометре. Другими словами, она справедлива для всех газов при очень низких давлениях. Закон Авогадро приближенно выполняется для многих газов при обычных температурах и давлениях и объясняет правило, с которым вы, вероятно, знакомы. 1 моль любого газа при нормальных условиях, т. е. при 0°C и давлении 1 атм, занимает объем 22,414 см³.

¹⁾ Так как в СССР в качестве единиц массы используются только граммы, килограммы и т. п., то термин **моль** в отечественной литературе является синонимом грамм-молекулы, т. е. обозначает количество вещества в граммах, численно равное молекулярной массе. В системе СИ используется также киломоль (кмоль), равный 1000 моль. — *Прим. перев.*

АТОМНАЯ ТЕОРИЯ: КРАТКИЙ ОБЗОР

Алхимия превратилась в химию, когда химики вслед за великим французским ученым Антуаном Лавуазье стали проводить количественные наблюдения химических явлений. В частности, они очень тщательно определяли взвешиванием количество вещества, которое вступило в реакцию с другим, в результате чего образовалось новое вещество. По мере накопления таких данных возникла неотложная практическая необходимость свести их воедино и установить между ними соответствия в простой и полезной форме. Хотелось также объяснить огромное множество наблюдений с помощью некоторого простого основного принципа. В начале XIX в. британский химик Джон Дальтон соединил количественный анализ с древним представлением греков об атомах как первичных мельчайших неделимых частицах, составляющих всю материю. Его *атомная гипотеза* привела к теории материи, которая настолько хорошо описывала все виды химических и физических явлений, что ученые признали реальность атомов задолго до того, как было получено прямое доказательство их существования.

Согласно современной атомной теории, все вещества состоят из **атомов**. Каждый атом имеет ядро, состоящее из положительно заряженных **протонов**, число которых определяет **атомный номер**. Кроме протонов в большинстве ядер содержатся нейтроны, которые имеют почти такую же массу, как протоны, но не заряжены. Ядро окружено **электронами**, число которых равно атомному номеру и которые имеют отрицательный заряд и массу, составляющую только $1/1840$ от массы протона. Атом с недостатком или избытком электронов имеет результирующий заряд и называется **ионом**. Атомный номер определяет химическое поведение атомов и изменяется для природных **элементов** от 1 для водорода до 92 для урана. Тринадцать трансурановых элементов с атомными номерами до 105 были получены в лаборатории при бомбардировке ядер тяжелых элементов нейтронами. Фактически плутоний (атомный номер 93) является «природным» элементом, так как его следы найдены в некоторых породах в Калифорнии.

Атомы, ядра которых имеют один и тот же заряд (и, следовательно, одинаковые химические свойства), но отличаются числом нейтронов (и, следовательно, массой), называются **изотопами**. Атомная масса элемента — безразмерная величина, равная отношению массы его атома

к $1/12$ массы атома наиболее распространенного изотопа углерода, которая произвольно принята¹⁾ за 12. Например, по этой шкале атомная масса водорода (H) равна 1, азота (N) — 14, кислорода (O) — 16, меди (Cu) — 63, серебра (Ag) — 108 и урана (U) — 238. Буквы в скобках — обычное сокращенное обозначение элементов. Таблица атомных масс дана в приложении IV. Фактические значения атомных масс в этой таблице не целые, в основном из-за того, что они являются средними значениями, вычисленными для каждого элемента с учетом распространенности природных изотопов. Мы будем использовать ближайшее целое значение, например для серебра 108 вместо 107,868.

Хотя имеется только 93 элемента, существует более миллиона **соединений**, т. е. веществ, состоящих из нескольких элементов. Такое огромное множество появляется потому, что атомы могут образовать связи с другими атомами в практически бесчисленном количестве сочетаний, в результате чего возникают устойчивые группы атомов, называемые **молекулами**. Молекула — это наименьшая отдельная частица любого вещества, которая обладает определенной устойчивостью и сохраняет характерные химические свойства этого вещества. Так, молекула водорода содержит два атома и может быть представлена формулой H_2 . Молекула углекислого газа, содержащая два атома кислорода и один атом углерода, имеет формулу CO_2 . Октан, основная составляющая бензина, имеет формулу C_8H_{18} , означающую, что он содержит 8 атомов углерода и 18 атомов водорода. **Молекулярная масса** молекулы равна сумме атомных масс составляющих ее атомов. Так, молекулярная масса для H_2 , CO_2 и C_8H_{18} равна соответственно 2, 44 и 114.

ЗАКОН ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Рассмотрим уравнение (2) в свете закона Авогадро. Один моль любого вещества содержит одно и то же количество молекул, а закон Авогадро требует, чтобы одинаковое число молекул занимало один и тот же объем при данных температуре и давлении. Поэтому константа в уравнении (2) должна быть одной и той же для одного моля любого газа. Действительно,

¹⁾ Соответствующая единица массы называется атомной единицей массы (а. е. м.); выбор числа 12 не случаен и связан с тем, что в изотопе ^{12}C имеется 12 нуклонов (6 протонов, 6 нейтронов). — *Прим. ред.*

Таблица 3.1. Газовая постоянная R в обычно используемых единицах

Давление (абсолютн.)	Объем	R
Атмосфера (атм)	куб. см (см^3)	82,07 $\text{см}^3 \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$
Ньютон/ м^2 (паскаль)	куб. м (м^3)	8314 Дж/(кмоль·К), или 8,314 Дж/(моль·К)

этот вывод подтверждается рядом экспериментов. Поэтому мы будем считать его справедливым и запишем

$$pV/T = R, \text{ или } pV = RT, \quad (3)$$

где R — так называемая **универсальная газовая постоянная**. Ее численное значение зависит от единиц, в которых выражены p и V . Если давление p измеряется в атмосферах и объем V — в кубических сантиметрах, то постоянная R равна $82,07 \text{ см}^3 \cdot \text{атм}/\text{К}$ для 1 моль. Различные значения R представлены в табл. 3.1; все они выражены в единицах работа/(моль·град). (Мы увидим в следующей главе, что произведение pV действительно имеет размерность работы.) Заметим, что, к сожалению, символ R используется для двух различных величин.

Обычно из контекста ясно, означает ли R универсальную газовую постоянную, как в уравнении (3), или температуру по шкале Рэнкина.

Уравнение (3) справедливо для 1 моль любого газа. Для произвольного количества газа можно записать:

$$pV = nRT, \quad (4)$$

где n — число молей газа.

Мы уже говорили, что соотношения, подобные (3) или (4), которые связывают температуру, давление и объем, называются

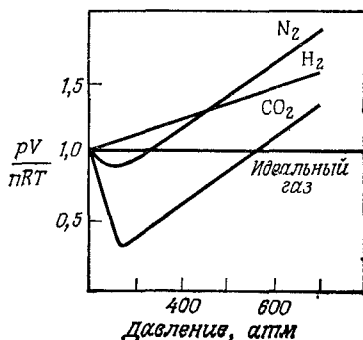


Рис. 3.5. Сравнение поведения реального и идеального газов. Только для идеального газа соотношение $pV = nRT$ выполняется при всех давлениях.

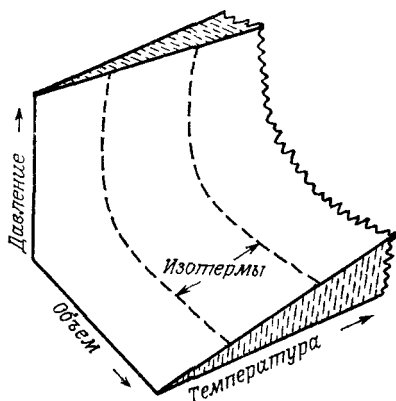


Рис. 3.6. Поверхность $p - V - T$ для идеального газа. Штриховые линии — изотермы, одна из которых, спроецированная на плоскость $p - V$, изображена на рис. 3.5.

уравнениями состояния. Одно из них, рассмотренное здесь, а именно уравнение (4), справедливо для всех газов при достаточно низком давлении. Иногда оно называется **законом идеального газа** или **уравнением состояния идеального газа**. Если любой газ подчиняется этому уравнению, то говорят, что он ведет себя как идеальный. Такой газ будет давать «правильную» температуру в газовом термометре при любом давлении. Поэтому шкалу газового термометра, которую мы описали, иногда называют *шкалой идеального газового термометра*, так как при стремлении давления к нулю поведение всех газов приближается к поведению, предписываемому уравнением (4). При достаточно высоком давлении у всех реальных газов обнаруживаются значительные отклонения от закона $pV/nRT = 1$. Типичное неидеальное поведение различных газов отражено на рис. 3.5, где представлена зависимость величины pV/nRT от давления.

Чтобы полностью отобразить графически зависимость между p , V и T , нужно построить трехмерную поверхность, поскольку имеются три переменные, т. е. три координаты. Каждая точка на поверхности Земли, например, определяется значениями широты, долготы и высоты. Рельефная выпуклая карта иллюстрирует трехмерность земной поверхности более наглядно. Поверхность, соответствующая уравнению состояния идеального газа, $pV = RT$, изображена на рис. 3.6. Штриховые линии представляют собой изотермы типа изотермы на рис. 3.3, описываемой законом Бойля — Мариотта. Изотерма представляет собой кривую, которая получается при пересечении поверхности плоскостью $T = \text{const}$. Следовательно, изотерма на рис. 3.6 аналогична контурной линии, указывающей высоту, когда рельефная карта проецируется на двумерную плоскую топографическую карту.

ДРУГИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Поскольку уравнение состояния $pV = nRT$ имеет простой вид и отражает с разумной точностью поведение многих газов в широком диапазоне внешних условий, оно очень полезно. Но, конечно, оно не является универсальным. Очевидно, что этому уравнению не подчиняется ни одно вещество в жидком и твердом состоянии. Не существует таких конденсированных веществ, объем которых уменьшался бы вдвое при увеличении давления в два раза. Даже газы при сильном сжатии или вблизи точки конденсации проявляют заметные отклонения от указанного поведения. Было предложено много других более сложных уравнений состояния. Некоторые из них отличаются высокой точностью в ограниченной области изменения внешних условий. Некоторые применимы к специальным классам веществ. Имеются уравнения, которые применимы к более широкому классу веществ при более сильно различающихся внешних условиях, но они не очень точны. Здесь мы не будем тратить время на подробное рассмотрение таких уравнений состояния, но все же дадим некоторое представление о них.

Предположим, что молекулы газа являются абсолютно упругими твердыми шариками, столь малыми, что их общим объемом можно пренебречь по сравнению с объемом, занимаемым газом. Предположим также, что между молекулами не существует никаких притягивающих или отталкивающих сил и что они движутся совершенно хаотически, сталкиваясь случайно друг с другом и со стенками сосуда. Если применить к этой модели газа элементарную классическую механику, то мы получим соотношение $pV = RT$, не прибегая к каким-либо обобщениям опытных данных типа законов Бойля — Мариотта и Шарля — Гей-Люссака. Иначе говоря, газ, который мы называли «идеальным», ведет себя так, как должен был бы вести себя газ, состоящий из очень маленьких твердых шариков, взаимодействующих друг с другом только в момент столкновений. Давление, оказываемое таким газом на любую поверхность, равно просто средней величине импульса, передаваемой за единицу времени молекулами единице поверхности при столкновении с ней. Когда молекула массой m налетает на поверхность, имея перпендикулярную поверхности компоненту скорости v_a , и отражается с компонентой скорости v_d , то результирующий импульс, переданный поверхности, согласно законам механики, равен $m(v_a + v_d)$. Эти скорости довольно высоки (несколько сотен метров в секунду для воздуха при нормальных условиях), поэтому время столкновения очень мало и передача импульса происходит почти мгновенно. Но столкновения столь многочисленны (порядка 10^{23} на 1 см^2 в 1 с в воздухе при атмосферном давлении), что при измерении любым

прибором давление оказывается абсолютно постоянным во времени и непрерывным. Действительно, большинство прямых измерений и наблюдений показывает, что газы являются непрерывной средой. Вывод о том, что они должны состоять из большого числа отдельных молекул, является чисто умозрительным.

Мы знаем из опыта, что реальные газы не подчиняются правилам поведения, предсказываемым только что описанной идеальной моделью. При достаточно низких температурах и достаточно высоких давлениях любой газ конденсируется в жидкое или твердое состояния, которые по сравнению с газом можно считать несжимаемыми. Таким образом, общим объемом молекул не всегда можно пренебречь по сравнению с объемом сосуда. Ясно также, что между молекулами существуют силы притяжения, которые при достаточно низких температурах могут связывать молекулы, приводя к образованию конденсированной формы вещества. Эти соображения наводят на мысль, что один из способов получения уравнения состояния, более общего, чем уравнение состояния идеального газа, заключается в учете конечного объема реальных молекул и сил притяжения между ними.

Учет молекулярного объема не представляет сложности, по крайней мере на качественном уровне. Примем просто, что свободный объем, доступный для движения молекул, меньше полного объема газа V на величину b , которая связана с размером молекул и иногда называется связанным объемом. Таким образом, мы должны заменить V в уравнении состояния идеального газа на $(V - b)$; тогда получаем

$$p(V - b) = RT. \quad (5)$$

Это соотношение иногда называют **уравнением состояния Клаузиуса** в честь немецкого физика Рудольфа Клаузиуса, который сыграл большую роль в развитии термодинамики. Мы узнаем больше о его работах в следующей главе. Заметим, что уравнение (5) написано для 1 моль газа. Для n моль нужно записать $p(V - nb) = nRT$.

Учесть силы притяжения между молекулами несколько труднее. Молекула, находящаяся в центре объема газа, т. е. далеко от стенок сосуда, будет «видеть» одинаковое число молекул во всех направлениях. Следовательно, силы притяжения одинаковы во всех направлениях и уравновешивают друг друга, так что никакой результирующей силы не возникает. Когда молекула *приближается* к стенке сосуда, то она «видит» больше молекул позади себя, чем перед собой. В результате возникает сила притяжения, направленная к центру сосуда. Движение молекулы несколько сдерживается, и она ударяется о стенку сосуда менее сильно, чем в случае отсутствия сил притяжения. Поскольку дав-

ление газа обусловлено передачей импульса молекулами, сталкивающимися со стенками сосуда (или с любой другой поверхностью, расположенной внутри газа), давление, создаваемое притягивающимися молекулами, оказывается несколько меньше, чем давление, создаваемое теми же молекулами в отсутствие притяжения. Оказывается, что уменьшение давления пропорционально квадрату плотности газа. Поэтому мы можем написать

$$p = p_i - ap^2, \quad (6)$$

где p — плотность в молях на единицу объема, p_i — давление, создаваемое идеальным газом непритягивающихся молекул, и a — коэффициент пропорциональности, характеризующий величину сил притяжения между молекулами данного сорта. Вспомним, что $p = n/V$, где n — число молей. Тогда соотношение (6) можно переписать для 1 моль газа в несколько ином виде:

$$p_i = p + a/V^2, \quad (7)$$

где a имеет характерное значение для данного вида газа. Правая часть уравнения (7) представляет собой «исправленное» давление идеального газа, которым нужно заменить p в уравнении $pV = RT$. Если мы учтем обе поправки, одну за счет объема в соответствии с (5) и другую за счет сил притяжения согласно (7), то получим для 1 моль газа

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT. \quad (8)$$

Это уравнение впервые было предложено голландским физиком Д. Ван-дер-Ваальсом в 1873 г. Для n моль оно принимает вид

$$(p + a(n/V)^2)(V - nb) = nRT. \quad (9)$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса учитывает в простой и наглядной форме два эффекта, которые обуславливают отклонения поведения реальных газов от идеального. Очевидно, что поверхность, представляющая уравнение состояния Ван-дер-Ваальса в пространстве p, V, T , не может быть такой простой, как поверхность, соответствующая идеальному газу. Часть такой поверхности для конкретных значений a и b показана на рис. 3.7. Изотермы изображены сплошными линиями. Изотермы, отвечающие температурам выше температуры T_c , которой соответствует так называемая *критическая изотерма*, не имеют минимумов и перегибов и выглядят подобно изотермам идеального газа, показанным на рис. 3.6. При температурах ниже T_c изотермы имеют максимумы и минимумы. При достаточно низких температурах существует область, в которой давление становится отрицательным, как показывают участки изотерм, изображенные штриховыми линиями. Эти горбы и провалы, а также область отрицательных давлений не соответствуют физическим эффектам, а просто отражают

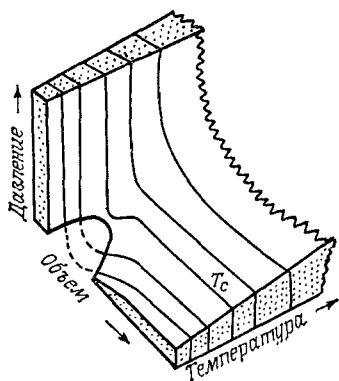


Рис. 3.7. Поверхность $p-V-T$ для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса $(p + a/V^2)(V - b) = RT$.

недостатки уравнения Ван-дер-Ваальса, его неспособность описать истинное равновесное поведение реальных веществ. На самом деле в реальных газах при температурах ниже T_c и достаточно высоком давлении силы притяжения между молекулами приводят к конденсации газа в жидкое или твердое состояние. Таким образом, аномальной области пиков и провалов на изотермах в области отрицательного давления, которую предсказывает уравнение Ван-дер-Ваальса, в реальных веществах соответствует область смешанной фазы, в которой сосуществуют пар и жидкое или твердое состояние. Рис. 3.8 иллюстрирует эту ситуацию. Такое «разрывное» поведение вообще не может быть описано никаким сравнительно простым и «непрерывным» уравнением.

Несмотря на свои недостатки, уравнение Ван-дер-Ваальса полезно для описания поправок к уравнению идеального газа. Значения a и b для различных газов определены из экспериментальных данных, некоторые типичные примеры приведены в табл. 3.2. К сожалению, для любого конкретного газа не существует единственных значений a и b , которые обеспечили бы

Таблица 3.2. Характерные значения постоянных Ван-дер-Ваальса

Газ	$a \cdot 10^{-6}$, см ⁶ ·атм/моль ²	b , см ³ /моль
Гелий	0,034	23,7
Метан	2,253	42,8
Водяной пар	5,464	30,5
Азот	1,390	39,1
Кислород	1,360	31,8
Аргон	1,345	32,2
Углекислый газ	3,592	42,7

точное описание зависимости между p , V и T в широком диапазоне с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса. Тем не менее значения, указанные в таблице, дают нам некоторую качественную информацию об ожидаемой величине отклонения от поведения идеального газа.

Поучительно рассмотреть конкретный пример и сравнить результаты, полученные с помощью уравнения идеального газа, уравнения Клаузиуса и уравнения Ван-дер-Ваальса с данными измерений. Рассмотрим 1 моль водяного пара в объеме 1384 см^3 при температуре 500 К . Вспоминая, что $R = 82,07 \text{ см}^3 \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, и используя значения $a = 5,464 \cdot 10^6 \text{ см}^6 \cdot \text{атм}/\text{моль}^2$, $b = 30,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ из табл. 3.2, получаем

а) из уравнения состояния идеального газа:

$$p = RT/V = 82,07 \cdot 500/1384 = 29,64 \text{ атм};$$

б) из уравнения состояния Клаузиуса:

$$p = RT/(V - b) = 82,07 \cdot 500/(1384 - 30,5) = 30,31 \text{ атм};$$

в) из уравнения состояния Ван-дер-Ваальса:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} = \frac{82,07 \cdot 500}{1384 - 30,5} - \frac{5,464 \cdot 10^6}{1384^2} = 27,46 \text{ атм};$$

г) из экспериментальных данных:

$$p = 26,07 \text{ атм}.$$

Для этих конкретных условий закон идеального газа дает завышенное примерно на 14% значение давления, уравнение

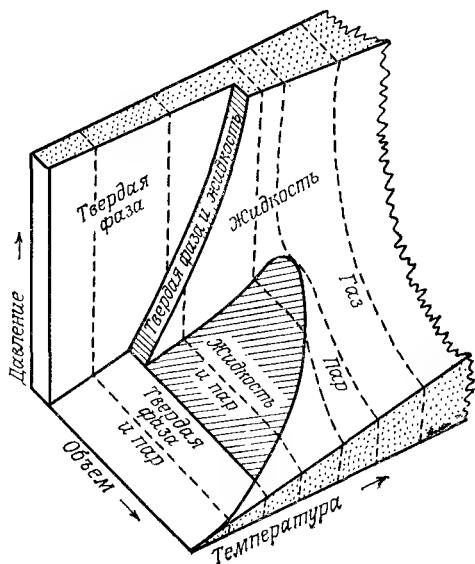


Рис. 3.8. Поверхность $p - V - T$ для вещества, которое сжимается при охлаждении. Поверхность, подобная этой, не может быть описана одним уравнением состояния и должна строиться на основании экспериментальных данных.

Клаузиуса дает еще большую ошибку — около 16%, а уравнение Ван-дер-Ваальса завышает давление примерно на 5%. Интересно, что уравнение Клаузиуса дает большую ошибку, чем уравнение идеального газа. Причина заключается в том, что поправка на конечный объем молекул увеличивает давление, а член, учитывающий притяжение, уменьшает его. Таким образом, эти поправки частично компенсируют друг друга. Закон идеального газа, в котором не учитывается ни та, ни другая поправка, дает более близкое к действительному значение давления, чем уравнение Клаузиуса, в котором учитывается только увеличение его за счет уменьшения свободного объема. При очень больших плотностях поправка, учитывающая объем молекул, становится намного более существенной и уравнение Клаузиуса оказывается более точным, чем уравнение идеального газа.

Вообще говоря, для реальных веществ мы не знаем явного соотношения между p , V , T и n . Для большинства твердых тел и жидкостей нет даже грубых приближений. Тем не менее мы твердо уверены, что такое соотношение существует для каждого вещества и что вещество подчиняется ему.

Кусок алюминия будет занимать определенный объем, всегда в точности одинаковый, если температура и давление имеют заданные значения. Мы записываем это общее утверждение в математической форме:

$$f(p, V, T, n) = 0. \quad (10)$$

Эта запись утверждает существование некоторого функционального соотношения между p , V , T и n , которое может быть выражено уравнением. (Если все члены такого уравнения перенести налево, правая часть, очевидно, будет равна нулю.) Такое выражение называется **неявным уравнением состояния**. Оно означает существование некоторого соотношения между переменными. Оно говорит также, что мы не знаем, каково это соотношение, но вещество его «знает»! Рис. 3.8 позволяет нам представить себе, насколько сложным должно быть уравнение, которое описывало бы реальное вещество в широком диапазоне переменных. На этом рисунке изображена поверхность для реального вещества, которое сжимается при замерзании (так ведут себя почти все вещества, кроме воды). Мы недостаточно искусны, чтобы предсказать путем вычисления, какой объем займет вещество при произвольно заданных значениях p , T и n , но мы абсолютно уверены, что вещество «знает», какой объем ему занять. Эта уверенность всегда подтверждается экспериментальной проверкой. Вещество всегда ведет себя однозначным образом.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ В ВИРИАЛЬНОЙ ФОРМЕ

Часто оказывается удобным разложить правую часть уравнения (4) для 1 моль вещества в степенной ряд:

$$pV = A + B/V + C/V^2 + \dots$$

Такой ряд называется уравнением состояния в *вириальной форме*. Тогда задача состоит в определении коэффициентов A , B , C и т. д. и их зависимости от температуры. В приведенной ниже таблице даны значения этих коэффициентов для рассмотренных уравнений состояния. Вы можете проверить их алгебраически.

Вириальный коэффициент	Идеальный газ $pV = RT$	Газ Клаузиуса $p(V - b) = RT$	Газ Ван-дер-Ваальса $(p + a/V^2)(V - b) = RT$
A	RT	RT	RT
B	0	RTb	$RTb - a$
C	0	RTb^2	RTb^2

Таким образом, члены этого ряда, начиная со второго, можно рассматривать как поправки, описывающие отклонение от поведения идеального газа. Заметим, что в пределе низких давлений объем V любого газа становится очень большим, так что все члены, начиная со второго, стремятся к нулю, даже если B , C и т. д. конечны. Следовательно, вириальное уравнение приближается к уравнению для идеального газа по мере того, как поведение реального газа приближается к поведению идеального газа.

НЕКОТОРЫЕ ТИПИЧНЫЕ ЗАДАЧИ

Чтобы проиллюстрировать использование уравнений состояния и дать некоторое представление о единицах, разберем несколько несложных задач. Для простоты будем предполагать, что справедливо уравнение состояния идеального газа.

1. Рассмотрим воздушный шар диаметром 10 м, наполненный водородом под давлением 1 атм и с температурой 300 К. Какова масса водорода в баллоне?

а) Вспомним, что если в уравнении $pV = nRT$ давление p задано в атмосферах, а объем V в кубических сантиметрах,

то R имеет значение $82,07 \text{ см}^3 \cdot \text{атм}/\text{К}$ для 1 моль, т. е. для 2 г водорода.

б) Объем сферы $V = (4/3)\pi r^3$, где r — радиус сферы. Для шара $V = (4/3) \cdot 3,14 \cdot 5^3 = 523,3 \text{ м}^3 = 5,233 \cdot 10^8 \text{ см}^3$.

в) Из уравнения состояния имеем $n = pV/RT$, где n — число молей, $p = 1 \text{ атм}$, $T = 300 \text{ К}$, $V = 5,233 \cdot 10^8 \text{ см}^3$. Итак, $n = (1 \cdot 5,233 \cdot 10^8) / (82,7 \cdot 300) = 21\,254$ моль, что составляет 42 508 г, или 42,5 кг водорода.

2. Для воздушного шара выталкивательная, или подъемная, сила равна разности между силой тяжести, действующей на шар и его содержимое, и силой тяжести, действующей на воздух, вытесняемый шаром. Примите, что средняя молекулярная масса газов воздуха равна 29, масса оболочки шара равна 10 кг, а давление и температура окружающего воздуха такие же, как водорода в шаре. Вычислите подъемную силу воздушного шара.

а) Пренебрежем объемом, занятым оболочкой шара; тогда объем, температура и давление вытесненного воздуха имеют те же значения, как у водорода в шаре. Согласно закону Авогадро, число молей вытесненного воздуха равно числу молей водорода в шаре, т. е. 21 254.

б) 1 моль воздуха имеет массу 29 г. Поэтому масса вытесненного воздуха равна $29 \cdot 21\,254 = 616\,366 \text{ г}$, или 616,3 кг.

в) Шар вместе с водородом имеет массу $42,5 + 10 = 52,5 \text{ кг}$, а вытесненный воздух — массу 616,3 кг. Следовательно, шар может поднять массу

$$616,3 - 52,5 = 563,8 \text{ кг}.$$

3. Водитель автомобиля проверяет давление в шинах, перед тем как отправиться в продолжительную поездку в жаркий день. Давление равно 2,1 атм при температуре 22°C . После нескольких часов езды он снова проверяет давление и находит, что оно равно 2,5 атм. (Мы считаем, что водитель измеряет абсолютное давление. Различие между абсолютным и измеренным давлением обсуждается в следующей главе.) Какова температура воздуха в шинах?

а) Примем, что $pV = nRT$ и что не происходит утечки воздуха и изменения объема камеры.

б) Поскольку V , n и R не изменяются, можно записать

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 V_2 / (nR)}{p_1 V_1 / (nR)} = \frac{p_2}{p_1},$$

где индексы 1 и 2 обозначают начальное и конечное состояние соответственно.

в) Из (б) имеем

$$T_2 = T_1 \cdot \frac{p_2}{p_1} = T_1 \cdot \frac{2,5}{2,1} = T_1 \cdot 1,19.$$

г) Вспомним, что T в уравнении $pV = nRT$ означает абсолютную температуру, т. е. температуру по шкале газового термометра. Эта абсолютная температура по шкале Кельвина получается добавлением 273,15 к значению температуры по Цельсию. Таким образом, $T_1 = 295,15$ К и $T_2 = 1,19 \cdot 295,15 = 351,23$ К. Вычтя 273,15 из T_2 , получим окончательно, что конечная температура воздуха в шине равняется 78°C , т. е. она увеличилась на 56°C .

Вычисленное изменение температуры шин не является чем-то необычным. Теперь вы понимаете, почему изготовители автомобилей и шин всегда рекомендуют измерять давление в холодных шинах и не советуют понижать давление в горячих шинах. Это может привести к недостаточному наполнению шин воздухом при нормальной температуре. Заметим также, что рассмотренная задача является упражнением в прикладной газовой термометрии.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

Сформулируем самые важные положения, содержащиеся в этой главе:

1. Система — это та часть реального мира, которую мы выделяем для наблюдения и исследования. Она обычно представляет собой некоторое количество вещества, отдельное тело или множество тел. Система может быть простой (например, ведро воды) или сложной (электростанция). *Граница* — полезное понятие для выделения системы. Граница представляет собой некоторую замкнутую геометрическую поверхность, по одну сторону которой находится система, а по другую — *среда*.

2. Система описывается количественно с помощью *физических параметров*, таких, как длина, объем, масса, давление и температура. Они являются просто числами, которые получаются в результате строго установленных операций измерения. *Состояние* системы определяется заданием конкретного набора значений параметров.

3. *Единицы*, в которых выражаются физические величины, характеризующие систему и взаимодействия (теплота и работа), устанавливаются произвольно, но в согласии с принятыми стандартами. Для механических величин используется три системы единиц: метрическая система, или система СГС, основанная на сантиметре, грамме, секунде; международная система единиц СИ (раньше называвшаяся рациональной системой или системой МКС), основанная на метре, килограмме и секунде, и британская система единиц, основанная на футе, фунте и секунде. (См,

приложение I.) Температура не является чисто механической величиной и измеряется с помощью различных шкал, как обсуждалось в гл. 2.

4. Набор параметров (в частности, p , V и T), описывающих состояние системы, может удовлетворять некоторому алгебраическому соотношению, которое называется *уравнением состояния*. Для некоторых веществ уравнение состояния известно и может быть записано, для большинства же оно неизвестно.

5. Одно простое и полезное уравнение состояния, которое называется *законом идеального газа*, может быть записано в виде $pV = nRT$, где R — *универсальная газовая постоянная*. Ее численное значение зависит от выбора единиц для p , V и T , но размерность R всегда равна размерности работы, деленной на моль и градус.

Заметим, что в любое уравнение состояния **должны** входить абсолютные значения давления и температуры. Нельзя использовать измеренные значения давления в каких-либо относительных единицах. Используется **только** температура по Кельвину или Рэнкину, конечно с соответствующим значением постоянной R .

6. В уравнении состояния $pV = nRT$ количество газа определяется числом *молей* n . Один моль — это количество определенных единиц массы (граммов, килограммов, фунтов и т. д.), численно равное *молекулярной массе* вещества. Молекулярная масса равна отношению массы одной молекулы вещества (минимальной устойчивой совокупности атомов) к $1/12$ массы атома наиболее распространенного изотопа углерода, которая принята равной 12,000.

УПРАЖНЕНИЯ

1. С помощью таблицы атомных масс (приложение IV) определите молекулярные массы следующих простых молекул:

Сероводород	H_2S	Четыреххлористый углерод	CCl_4
Синильная кислота	HCN	Хлорид натрия	$NaCl$
Аммиак	NH_3	Этиловый спирт	C_2H_5OH
Серная кислота	H_2SO_4	Гексафторид урана	UF_6
Пропан	C_3H_8	Хлортрифторметан (фреон)	$CClF_3$

2. Эффективная молекулярная масса воздуха равна 29, т. е. 1 кмоль воздуха обладает массой 29 кг. (Это значит, что воздух ведет себя как газ, молекулы которого имеют массу в $29/12$ раз больше массы атома углерода.) Сколько килограммов воздуха содержится в комнате размерами $10 \times 10 \times 3$ м³ при нормальных условиях (температура 0°C и давление 1 атм)? Сколько молей?

3. Пусть газ подчиняется уравнению состояния $pV = nRT^2$, где T — температура по шкале идеального газового термометра, n — число молей, V — объем, p — давление и R имеет значение

10^4 Дж/(кмоль·К²). Какова плотность газа в кг/м³ при температуре 27°C и давлении 10^7 Н/м², если молекулярная масса равна 100?

4. Газ *A* подчиняется закону идеального газа $pV = nRT$ и имеет молекулярную массу 50. Один киломоль этого газа находится в сосуде под давлением $3 \cdot 10^6$ Н/м² при температуре 300 К. Газ *B* подчиняется уравнению состояния $p(V - b) = nRT$ и имеет молекулярную массу 100. При $T = 400$ К и $p = 2 \cdot 10^6$ Н/м² этот газ занимает объем 1 м³. Какой газ имеет большую молекулярную плотность n/V ? Какой газ имеет большую массовую плотность m/V (где $m = nM$ и M — молекулярная масса)? Примите, что $b = 0,06$ м³/кмоль.

5. Уравнение состояния для газа *альфона* имеет вид $pV = RT$, для *гаммона* $p(V - b) = RT$, для *родона* $(p + a/V^2)V = RT$. Считайте, что все три газа имеют одну и ту же молекулярную массу, $b = 0,05$ м³/кмоль и $a = 4 \cdot 10^5$ Дж·м³/кмоль². Какой газ при заданных T и p имеет максимальную плотность и какой минимальную?

6. Газ подчиняется уравнению состояния $p(V - b) = RT$. При температуре $t = 27^\circ\text{C}$ и $p = 10^5$ Н/м² он имеет такую же плотность, как и идеальный газ с молекулярной массой 100. Какова молекулярная масса газа, если $b = 0,10$ м³/кмоль?

7. Гравитационное поле Земли притягивает атмосферу и создает таким образом на поверхности Земли давление, достаточное для поддержания столбика ртути в барометре высотой 76 см. Примите, что радиус Земли равен 6400 км, плотность ртути 13,5 г/см³, молекулярная масса воздуха 29, $pV = nRT$ и $R = 82$ л·атм/кмоль·К. Пренебрегая изменением гравитационной силы с высотой, определите:

а) Полную массу атмосферы (указание: на единицу массы воздуха приходится такая же сила тяжести, как и на единицу массы ртути).

б) Давление на поверхности Земли, при условии что молекулярная масса воздуха увеличилась и стала равна 87 вместо 29.

в) Давление, которое создавала бы атмосфера в отсутствие гравитационного поля, если бы она была помещена в полую сферу, объем которой равен объему Земли, при $T = 300$ К. Напомним, что $V = 4\pi r^3/3$, $S = 4\pi r^2$, где V — объем сферы, r — ее радиус и S — площадь поверхности.

8. Объем салона самолета равен 5000 м³. На крейсерской высоте давление в салоне равно 150 мм рт. ст., а в момент взлета оно было 750 мм рт. ст. Предполагая, что молекулярная масса воздуха равна 29 и что температура в салоне остается все время равной 300 К, найдите разность между массой воздуха, находившегося в салоне в момент взлета, и его массой на крейсерской высоте.

4. ВНОВЬ О РАБОТЕ

Ранее мы рассмотрели некоторые аспекты механического воздействия, осуществляющегося посредством работы. Теперь мы более подробно остановимся на определении работы и способах ее измерения. Важно уметь вычислять количество работы, которое может быть произведено или которое требуется, независимо от того, каким способом и какой ценой она выполнена. Особое внимание мы уделим вычислению работы, производимой в процессе расширения газа. Этот процесс используется во всех тепловых машинах, имеющих практическое значение; именно за счет него человечество получает большую часть энергии, столь необходимой в наш технический век.

ОБЩЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ РАБОТЫ

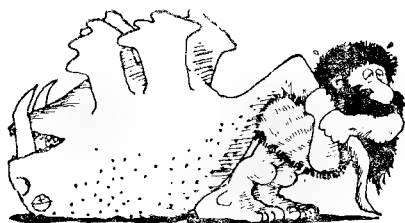
Для Чарли Пещерного и для большинства из нас работа, в наиболее примитивном смысле этого слова, есть все то, что вызывает у нас усталость. Из опыта мы знаем, что степень усталости и, следовательно, количество произведенной нами работы зависит от того, какую мышечную силу и на каком пути мы прилагаем, когда тянем, толкаем или поднимаем груз. Из такого примитивного опыта возникает количественное определение механической работы как произведения силы и расстояния. Как мы видели в гл. 1, это определение имеет вид¹⁾

$$W = F \cdot L, \quad (1)$$

где W — количество работы, которую совершает сила величиной F , действующая на пути L . Если вы поднимаете груз весом 10 Н (ньютон) на высоту 2 м, то вы выполняете 20 Дж (джоуль) работы. Существуют и другие единицы силы и расстояния, а следовательно, и работы. Они довольно подробно обсуждаются

¹⁾ См. примечание на стр. 18. — *Прим. ред.*

*Есть обед, но ох! — невмочь
Его на кухню приволочь!*



в приложении I, кроме того, наиболее употребительные единицы приведены в табл. 4.1.

Важно подчеркнуть, что, для того чтобы была совершена работа, должны существовать как сила, так и перемещение. Если одна из величин, F либо L , равна нулю, то, согласно соотношению (1), работа W также равна нулю. Как мы уже говорили, с каким бы упорством вы ни толкали кирпичную стену и как бы вы при этом ни устали, вы не совершите никакой работы, если стена не сдвинулась с места. Точно так же свободно падающее тело, движение которого не ограничивается удерживающей силой (например, с помощью троса, перекинутого через блок), не совершает никакой работы, с какой бы высоты оно ни падало, т. е. как бы велико ни было перемещение. Заметим, однако, что гравитационное поле Земли совершает работу над телом, а именно гравитационная сила сообщает ему ускорение 980 см/с^2 . Если бы при помощи каната и блока движение тела было ограничено так, чтобы оно медленно двигалось вниз без ускорения, то сила тяжести по-прежнему совершала бы над ним ту же самую работу. С другой стороны, однако, в этом случае тело могло бы выполнить равную работу, которую можно измерить независимо как произведение силы натяжения троса на расстояние, пройденное телом. Эту работу можно было бы использовать, например, для поднятия груза с помощью троса и блока. При свободном падении тела работа гравитационного поля идет на увеличение кинетической энергии тела, которая, как мы узнаем позже, равна половине произведения массы тела на квадрат его

Таблица 4.1. Два способа измерения механической работы

Все зависит от линейки и масштаба, которыми вы пользуетесь

Сила	Действующая на пути в	Совершает работу
1 дина ($=1 \text{ г} \cdot \text{см/с}^2$)	1 сантиметр	1 эрг ($=10^{-7}$ джоуль)
1 ньютон ($=1 \text{ кг} \cdot \text{м/с}^2$)	1 метр	1 джоуль

скорости: $mv^2/2$. Чарли знал, что чем быстрее тащить камень и чем тяжелее сам камень, тем сильнее усталость. Он просто никогда не задумывался над тем, каким словом и каким численным значением нужно охарактеризовать ту работу, какую он выполнил, перемещая камень.

РАБОТА ПРИ РАСШИРЕНИИ ГАЗА

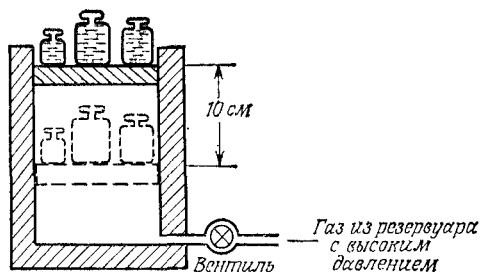
Займемся более детально вычислением работы, производимой газом при расширении, в частности той работы, которая совершается, когда газ толкает поршень, движущийся в цилиндре. На этом принципе основано действие первых тепловых машин; он же используется в большинстве автомобилей. Обсудим более подробно, как можно вычислить работу, совершаемую газом, толкающим поршень.

Рассмотрим цилиндр с поршнем, который действует при некотором давлении p , как показано на рис. 4.1. Предположим, что трение между поршнем и стенками цилиндра отсутствует и что поршень находится в механическом равновесии с газом, т. е. неподвижен. Таким образом, сила, направленная вверх и создаваемая давлением газа на поверхность поршня, равна силе, направленной вниз и равной весу поршня вместе с находящимся на нем грузом. Предположим, что мы приоткрыли вентиль на трубопроводе, по которому поступает газ в цилиндр. Тогда газ (поступающий, например, из котла, если используется водяной пар) будет очень медленно втекать в цилиндр. По мере поступления газа в цилиндр давление будет возрастать. Сила, направленная вверх, начнет превышать силу, направленную вниз, и поршень будет подниматься. Будем продолжать впускать газ до тех пор, пока поршень не поднимется на определенную высоту. Затем перекроем подачу газа, тогда поршень остановится в таком положении, в котором направленная вниз сила снова будет равна направленной вверх силе, создаваемой газом.

Если известно, на какое расстояние сместился поршень, то нетрудно вычислить работу, произведенную над ним. Пусть поршень сместился вверх на $L = 10 \text{ см} = 0,1 \text{ м}$, а масса поршня и груза равна 8 кг . Вспомним, что в гравитационном поле Земли сила тяжести, приложенная к неподвижной опоре, составляет $9,8 \text{ Н}$ на 1 кг массы. На массу 8 кг действует сила $9,8 \cdot 8 = 78,4 \text{ Н}$. Тогда величина работы равна $78,4 \cdot 0,1 = 7,84 \text{ Дж}$.

Можно также вычислить величину работы другим способом. Предположим, что давление газа и площадь поршня известны. Ясно, что сила, приложенная к поршню, равна произведению давления на площадь. (Мы предполагаем, что газ впускается настолько медленно, что давление в цилиндре остается постоянным во время поднятия поршня.) Пусть в нашем случае диаметр

Рис. 4.1. Расширяющийся газ может производить работу. Здесь он поднимает поршень с грузом. Газ поступает через регулирующий вентиль и оказывает постоянное давление на поршень, достаточное для того, чтобы медленно толкать поршень вверх.



поршня равен $10\text{ см} = 0,1\text{ м}$ и давление газа 10^4 Н/м^2 . Тогда сила, создаваемая газом, равна произведению давления на площадь, т. е. $10^4 \cdot 0,0025\pi = 78,5\text{ Н}$. Поршень продвигается на $0,1\text{ м}$, так что выполненная работа равна $7,85\text{ Дж}$. Это почти тот же результат, который мы получили, исходя из силы тяжести, действующей на поршень. Следовательно, значение, которое мы приняли для давления газа, было выбрано вполне разумно!

Фактически давление газа, которое мы приняли, немного завышено, потому что направленная вверх сила давления газа равна $78,5\text{ Н}$, что слегка превышает направленную вниз силу тяжести ($78,4\text{ Н}$). Если бы сила давления на поршень была точно равна по величине (но противоположна по направлению) силе тяжести, действующей на поршень, то не было бы никакого движения и никакой работы. Система с такими уравновешенными силами была бы в состоянии **равновесия**, при котором не происходит никакого движения и никаких изменений. Если направленная вниз сила тяжести, действующая на поршень, лишь на бесконечно малую величину превосходит силу давления газа, то поршень будет бесконечно медленно двигаться вниз и совершать работу над газом. Наоборот, если сила давления газа на бесконечно малую величину превосходит силу тяжести, то движение будет направлено вверх и газ будет совершать работу над поршнем. Процессы, протекающие в системе вблизи состояния равновесия и способные менять направление при бесконечно малом изменении движущих сил, называются **обратимыми**¹⁾. Работа, совершаемая в таком процессе, называется **обратимой работой**. Полностью обратимый процесс представляет собой идеализацию. Для выполнения такого процесса требуется бесконечное время, следовательно, он не может реально наблюдаться. Чарли сказал бы, что в таком случае ничего не происходит. Тем

¹⁾ Точнее, здесь и далее следовало бы говорить о равновесных процессах, представляющих непрерывную цепь равновесных состояний и осуществляющихся посредством достаточно медленных (квазистатических) изменений. Любой равновесный процесс действительно является и обратимым, т. е. его можно совершить в обратном направлении, причем в окружающей среде не останется никаких изменений. — *Прим. ред.*

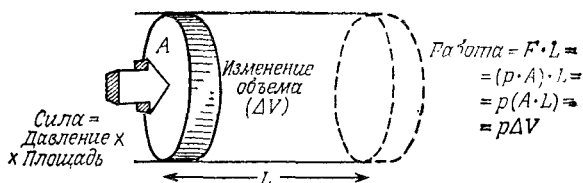


Рис. 4.2. Простой способ вычисления работы, произведенной газом, расширяющимся при постоянном давлении. Нужно просто умножить давление на изменение объема.

не менее понятие обратимости весьма полезно, и мы будем часто прибегать к нему как к идеализации.

Как мы только что нашли, работа просто равна произведению давления на площадь поршня и расстояние, на которое он сместился. Но, как показано на рис. 4.2, произведение площади на смещение фактически равно изменению объема. Таким образом, можно сказать, что работа, произведенная газом, равна произведению давления на изменение его объема. Так как давление — это сила, отнесенная к единице площади (его размерность F/L^2), а размерность объема L^3 , произведение $p \cdot V$ имеет размерность работы $F \cdot L$. Чтобы была совершена работа, объем должен измениться. Выразим теперь формулой то, что мы сказали словами:

$$W = p(V_{\text{кон}} - V_{\text{нач}}) = p \Delta V. \quad (2)$$

Буквами ΔV сокращенно обозначено изменение объема — разность между конечным $V_{\text{кон}}$ и начальным $V_{\text{нач}}$ объемами. Очень часто удобно считать, что конечная величина работы, совершенной веществом при расширении, равна сумме большого числа бесконечно малых работ, связанных с очень малым изменением объема. Для каждой такой элементарной работы можно записать $\delta W = p dV$, где под δW мы понимаем бесконечно малую величину работы, а под dV — бесконечно малое изменение объема. [По причинам, которые выяснятся позже, мы используем символ δ для обозначения малого приращения работы или теплоты, т. е. характеристик взаимодействий, и d — для малых изменений любой функции (или параметра) состояния.]

Работу, связанную с изменением объема системы, можно вычислить, умножив давление на изменение объема, даже если мы имеем дело не с простым линейным расширением. Например, работа, выполненная в процессе надувания воздушного шара, просто равна произведению давления газа в шаре на изменение его объема независимо от формы шара. Заметим, что при надувании шара газ играет двойную роль. Он не только преодолевает атмосферное давление, которое создает направленную внутрь силу, приложенную к оболочке шара, но и растягивает саму оболочку. При расчете работы, совершаемой газом при перемещении

поршня, произведение давления газа на площадь поршня было равно силе тяжести, действующей на поршень, потому что мы поставили условием отсутствие трения. Если бы мы учли трение между поршнем и стенками цилиндра, то работа газа была бы больше и ее нельзя было бы вычислить просто как произведение силы тяжести, действующей на поршень, и его смещения вверх. Кроме того, мы предполагали, что на поршень не действует атмосферное давление. Если учитывать атмосферное давление, действующее на поршень снаружи, то направленная вверх сила, создаваемая газом, находящимся внутри цилиндра, должна быть больше. В рассмотренном примере давление газа должно на 10^4 Н/м^2 превышать атмосферное давление, которое давит на поршень с силой, направленной вниз.

Величина 10^4 Н/м^2 составляет только около $1/10$ атмосферного давления, действующего на любую поверхность на уровне моря. За нормальное атмосферное давление на уровне моря официально принято значение $1,013246 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ (паскаль), или $1,013246 \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2$. Вспомните, что такое давление достаточно для поддержания столбика ртути высотой 76,0 см.

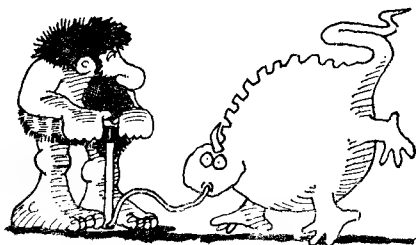
Однако почти любой манометр, измеряющий давление внутри цилиндра, будет регистрировать давление 10^4 Н/м^2 , использованное в нашем расчете, так как внешняя сторона чувствительного к давлению элемента такого прибора должна также находиться при атмосферном давлении. Дело в том, что большинство манометров показывает непосредственно *разность* между измеряемым давлением и некоторым отсчетным давлением, обычно равным атмосферному давлению. Такая разность давлений называется манометрическим или *избыточным* давлением и обозначается $p_{\text{изб}}$. На уровне моря при нормальных атмосферных условиях абсолютное давление на $1,013246 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ выше давления, измеренного манометром. В общем случае можно сказать, что разность между избыточным давлением и абсолютным значением измеренного давления равна абсолютному значению атмосферного давления в данном месте:

$$p_{\text{изб}} = p_{\text{абс}} - p_{\text{атм}} \quad (3)$$

Методы измерения давления обсуждаются в приложении I.

Инфляция¹⁾ — дракон раздут.
Не деньги здесь причина — труд!

¹⁾ Здесь игра слов, основанная на двух значениях английского слова inflation — «инфляция» и «раздувание». — Прим. ред.



Если при вычислении работы газа в цилиндре учесть трение и давление внешней атмосферы, то нужно записать:

$$\begin{aligned} \text{Работа газа} = & \text{Работа поднятия поршня} + \\ & + \text{Работа по преодолению трения} + \\ & + \text{Работа по вытеснению атмосферы.} \end{aligned}$$

Таким образом, *полная работа*, произведенная газом, *всегда* равна произведению *полной* силы, с которой он действует, и смещения, или абсолютному давлению газа, умноженному на изменение его объема. *Полезная работа*, т. е. полная работа за вычетом той ее части, которая произведена над атмосферой, равна произведению *избыточного* давления на изменение объема.

В предыдущей главе мы ввели понятие уравнения состояния, которое описывает связь между давлением, объемом и температурой системы. Было отмечено, что в случае газов уравнение $pV = nRT$ с большей точностью выполняется для всех газов в пределе нулевого давления и служит хорошим приближением в широком диапазоне внешних условий. Выше мы допустили, что постоянная R имеет размерность работы в расчете на градус и на моль. Теперь мы можем убедиться в этом, если вспомним, что n представляет собой число молей. В предыдущей главе было приведено значение $R = 82,07 \text{ см}^3 \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Пусть имеется поршень площадью $10 \text{ см}^2 = 0,001 \text{ м}^2$, на который действует газ при давлении 1 атм, т. е. $1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$. Если поршень сдвинулся на 8,207 см, то работа, совершенная газом, равна $0,001 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,08207 = 8,314 \text{ Дж}$. С другой стороны, произведение давления на изменение объема равно $1 \text{ атм} \times 10 \text{ см}^2 \cdot 8,207 \text{ см} = 8,207 \text{ см}^3 \cdot \text{атм}$. Поэтому если постоянная равна $R = 82,07 \text{ см}^3 \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, то она должна быть также равна $8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ в соответствии с табл. 3.1.

РАБОТА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ДАВЛЕНИЯ

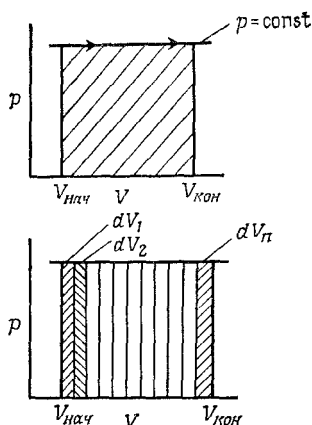
В рассмотренных случаях мы предполагали, что давление остается постоянным в процессе изменения объема. При этом

$$W = p(V_{\text{кон}} - V_{\text{нач}}) = p\Delta V, \quad (4)$$

где $V_{\text{нач}}$ — начальный объем, $V_{\text{кон}}$ — конечный объем и ΔV — разность между ними. Теперь пусть давление изменяется одновременно с изменением объема. Как выполнить расчет в таком случае? Чтобы ответить на поставленный вопрос, вернемся снова к процессу при постоянном давлении, изображенному в верхней части рис. 4.3. Давление остается постоянным при изменении объема от $V_{\text{нач}}$ до $V_{\text{кон}}$, и работа просто равна заштрихованной площади $p(V_{\text{кон}} - V_{\text{нач}})$. Теперь разобьем эту площадь

Рис. 4.3. Работа, произведенная газом, расширяющимся при постоянном давлении. На p — V -диаграмме работа изображается площадью (в данном случае заштрихованной) под горизонтальной линией, представляющей процесс (расширение при постоянном давлении). Работа определяется следующим выражением:

$$W = p(V_{\text{кон}} - V_{\text{нач}}) = p_1 dV_1 + p_2 dV_2 + \dots + p_n dV_n = \\ = \sum_{j=1}^n p_j dV_j.$$



на полоски, как показано на нижнем рисунке. Площадь первой полоски равна $p_1 dV_1$, второй $p_2 dV_2$ и т. д., где dV_j — ширина каждой полоски. (Напомним, что каждое произведение $p_j dV_j$ представляет элементарную работу δW_j .) Таким образом, полная работа равна полной площади, которая получается сложением площадей всех отдельных полосок:

$$W = p_1 dV_1 + p_2 dV_2 + p_3 dV_3 + \dots + p_n dV_n = \\ = \sum_{j=1}^n p_j dV_j. \quad (5)$$

Здесь использовано стандартное математическое обозначение:

$\sum_{j=1}^n p_j dV_j$ означает просто сумму всех членов от $j = 1$ до $j = n$.

Теперь вернемся к случаю изменяющегося давления. На рис. 4.4 изображена изотерма — кривая, которая представляет связь между p и V в процессе их изменения при постоянной температуре. Для изотермического расширения, т. е. процесса, происходящего при постоянной температуре вдоль изображенной кривой, совершенная газом работа равна заштрихованной площади под кривой между начальным и конечным значениями объема. Задача заключается в ее вычислении. Начнем с того, что разобьем полное изменение объема на ряд малых изменений, точно так же, как мы сделали в случае постоянного давления. Далее предположим, что в течение каждого такого малого изменения объема давление остается постоянным. Результирующий график напоминает полку с книгами, высота которых постепенно уменьшается. Если сложить все площади $p_j dV_j$ маленьких прямоугольников, мы получим неплохое приближение для площади между $V_{\text{нач}}$ и $V_{\text{кон}}$. Если сделать dV_j меньше и

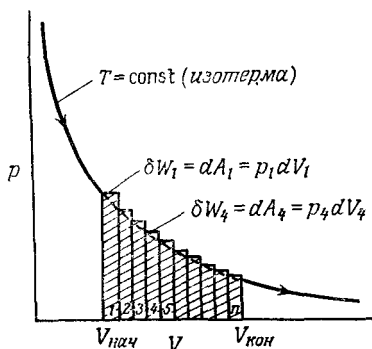


Рис. 4.4. Работа газа, расширяющегося при постоянной температуре. Величина работы по-прежнему определяется заштрихованной площадью под кривой (изотермой), изображающей ход процесса, но теперь она не равна произведению давления на изменение объема, поскольку давление также изменяется. Для вычисления работы необходимо прибегнуть к интегрированию, т. е. разбить площадь на большое число очень тонких полос. Работа определяется выражением

$$W = \sum_{i=1}^n p_i dV_i = nRT \int_{V_{\text{нач}}}^{V_{\text{кон}}} dV/V = nRT \ln(V_{\text{кон}}/V_{\text{нач}}).$$

увеличить число прямоугольников, то приближение станет еще лучше. В пределе, когда величина dV_j становится бесконечно малой, сумма площадей $p_j dV_j$ будет равна площади под кривой между $V_{\text{нач}}$ и $V_{\text{кон}}$.

Но чтобы выполнить суммирование величины $p dV$, как показано на рис. 4.4, нужно знать величину p для каждого dV . Для этого обратимся к уравнению состояния. Для простоты расчета возьмем уравнение идеального газа. Согласно данному уравнению, в каждый момент времени $pV = nRT$; разрешая последнее уравнение относительно p , найдем, что $p = nRT/V$. Тогда получаем

$$W = \frac{nRT_1}{V_1} dV_1 + \frac{nRT_2}{V_2} dV_2 + \frac{nRT_3}{V_3} dV_3 + \dots + \frac{nRT_n}{V_n} dV_n. \quad (6)$$

Такое выражение справедливо для любого процесса расширения. В изотермическом случае, который мы рассматриваем, его можно упростить, заметив, что все T_j одни и те же. Тогда имеем

$$\begin{aligned} W &= nRT(dV_1/V_1 + dV_2/V_2 + \dots + dV_n/V_n) = \\ &= nRT \sum_{i=1}^n dV_i/V_i = nRT \int_{V_{\text{нач}}}^{V_{\text{кон}}} dV/V, \end{aligned} \quad (7)$$

где мы снова использовали некоторые математические обозначения.

Символ $\int$ называется знаком *интеграла*. Он означает предел суммы $\sum$, когда величины dV_j становятся бесконечно малыми, а их общее число — бесконечно большим. Символы $V_{\text{нач}}$ и $V_{\text{кон}}$, стоящие сверху и снизу у интеграла, называются пределами интегрирования. Они просто означают, что процесс суммирования

(интегрирования) проводится по интервалу от начального объема $V_{\text{нач}}$ до конечного $V_{\text{кон}}$. Заметим, что знак $\int$ напоминает букву S , соответствующую греческой букве Σ (сигма), которая используется для любой суммы независимо от величины dV_j . Символ $\int$ всегда связан с суммой бесконечно малых величин dV . Если подынтегральное выражение (то, что стоит под знаком интеграла) является дифференциалом некоторой величины, т. е. имеет вид $d(\dots)$, то значение интеграла просто равно разности между значениями, которые получаются при подстановке верхнего и нижнего пределов интеграла в выражение, стоящее за символом d , например $\int_{x_1}^{x_2} dx = x_2 - x_1$. (По причинам, которые станут понятными позже, если подынтегральное выражение записано с δ , а не с d , то *нельзя* написать $\int_1^2 \delta\omega = \omega_2 - \omega_1$.)

Суммы или интегралы, подобные фигурирующим в выражении (7), так важны и так часто встречаются, что мы сделаем теперь небольшое отступление и покажем, как они вычисляются. Чтобы этот экскурс оказался действительно полезным, следует знать кое-что о логарифмах. Читателям, уже знакомым с логарифмами, полезно познакомиться с приведенным ниже обзором, заключенным в рамку. Тот, кто не сталкивался с таким представлением чисел, должен потратить некоторое время и ознакомиться с приложением II.

КРАТКО О ЛОГАРИФМАХ

Любое число можно представить как некоторое основное число, возведенное в степень, указываемую маленьким числом сверху, которое называется *показателем*. Основное число называется просто **основанием**. Степень, в которую возводится основание, называется *логарифмом*. Так, если $y = a^x$, то говорят: «логарифм y по основанию a равен x », или $\log_a y = x$. Часто в качестве основания используется число 10. Так, если $100 = 10^2$, то пишут $\log_{10} 100 = 2$ или $\lg 100 = 2$. Логарифмы по основанию 10 называются *десятичными* логарифмами и обозначаются символом $\lg$. В англоязычных странах для десятичных логарифмов используется символ $\log$ без указания основания. Широко распространены таблицы десятичных логарифмов.

Другим важным основанием логарифмов является число $e = 2,71828$ Как и число π , равное отношению длины окружности к диаметру, число e не может быть выражено точно никаким конечным числом цифр после запятой. Несмотря на такое кажущееся неудобство, число e , как и π , используется очень широко. Логарифмы по основанию e называются *натуральными* или *неперовыми* логарифмами и обычно обозначаются символом $\ln$. Так, если $y = e^x$, то мы пишем $\ln y = x$.

Поскольку произведение a^x на a^y равно a^{x+y} , легко получить следующие свойства логарифмов:

$$\log m + \log n = \log (m \cdot n), \quad (8)$$

$$\log m - \log n = \log (m/n), \quad (9)$$

$$\log m^r = r \log m, \quad (10)$$

которые справедливы при любом основании.

Может случиться, что у вас под рукой будут логарифмические таблицы только одного типа. Поэтому необходимо знать соотношение между натуральными и десятичными логарифмами. Пусть $y = 10^r$; тогда

$$\ln y = \ln 10^r = r \ln 10 = \lg y \cdot \ln 10, \quad (11)$$

так как $r = \lg y$. Но $\ln 10 = 2,302584092994045...$, так что в хорошем приближении получаем

$$\ln y = 2,303 \lg y. \quad (12)$$

Аналогично $\lg e = 0,434294481903151...$ и с той же точностью

$$\lg y = 0,4343 \ln y. \quad (13)$$

Таким образом, зная логарифмы по одному основанию, можно получить логарифмы по другому основанию. Для натуральных логарифмов при x , очень малых по сравнению с единицей, справедливо следующее важное приближение:

$$\ln(1+x) = x. \quad (14)$$

Чем меньше x , тем точнее это выражение. Ясно, что, когда x стремится к нулю, обе части (14) обращаются в нуль и равенство (14) выполняется точно. При достаточно большом значении $x = 0,1$ имеем $\ln(1+x) = \ln(1,1) = 0,095$, так что приближение (14) выполняется с точностью 5%.

ВНОВЬ ОБ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РАСШИРЕНИИ

Сейчас для нас важно свойство натуральных логарифмов, выраженное соотношением (14). Мы можем заменить очень маленькое число x натуральным логарифмом от $(1 + x)$ и наоборот. Такая подстановка оказывается очень полезной в выражении (7), которое мы для удобства выпишем здесь еще раз:

$$W = nRT (dV_1/V_1 + dV_2/V_2 + \dots + dV_n/V_n).$$

Вспомним, что dV_i есть очень малое приращение V . Поэтому члены dV_i/V_i — очень малые числа, и мы можем заменить их логарифмами, согласно (14). Таким образом,

$$\frac{dV}{V} = \ln \left(1 + \frac{dV}{V} \right) = \ln \left(\frac{V + dV}{V} \right) = \ln(V + dV) - \ln V = d(\ln V). \quad (15)$$

Последний шаг требует некоторого пояснения. Мы получили, что отношение dV/V , которое представляет собой просто очень малое относительное изменение V , равно $d(\ln V)$, т. е. очень малому изменению или дифференциалу натурального логарифма V . Подумав, можно понять, что это следует из последнего равенства в (15), которое дает разность натурального логарифма от $(V + dV)$ и натурального логарифма от V , т. е. изменение величины натурального логарифма V при переходе от V к $V + dV$. Мы обозначили это малое изменение как дифференциал $\ln V$, т. е. $d(\ln V)$. Подставив $d(\ln V)$ вместо каждого из членов dV/V в (7), получим

$$\begin{aligned} W &= nRT (d(\ln V_1) + d(\ln V_2) + \dots + d(\ln V_n)) = \\ &= nRT \sum d(\ln V_i) = nRT \int_{V_{\text{нач}}}^{V_{\text{кон}}} d(\ln V) = \\ &= nRT (\ln V_{\text{кон}} - \ln V_{\text{нач}}) = nRT \ln (V_{\text{кон}}/V_{\text{нач}}). \end{aligned} \quad (16)$$

Таким образом, работу, выполненную идеальным газом, расширяющимся при постоянной температуре, легко подсчитать, взяв натуральный логарифм отношения конечного объема к начальному и умножив его на nRT , где n — число молей газа, R — газовая постоянная и T — абсолютная температура.

Основной результат этого длинного и несколько запутанного упражнения можно записать в виде

$$\int_{V_{\text{нач}}}^{V_{\text{кон}}} dV/V = \sum_i^n d(\ln V_i) = \int_{V_{\text{нач}}}^{V_{\text{кон}}} d(\ln V) = \ln (V_{\text{кон}}/V_{\text{нач}}). \quad (17)$$

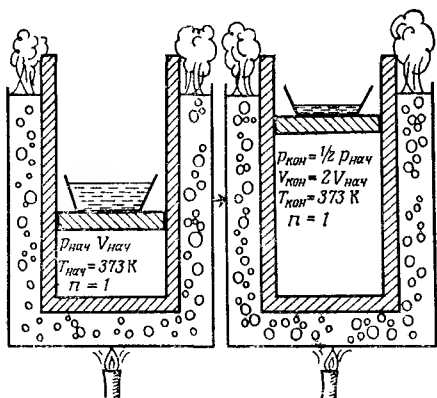


Рис. 4.5. Один из способов осуществления работы с помощью процесса изотермического расширения.

Тот же результат должен быть справедлив для любой другой переменной, например p или T :

$$\int_{T_{\text{нач}}}^{T_{\text{кон}}} dT/T = \ln(T_{\text{кон}}/T_{\text{нач}}), \quad \int_{p_{\text{нач}}}^{p_{\text{кон}}} dp/p = \ln(p_{\text{кон}}/p_{\text{нач}}). \quad (18)$$

Интегралы такого типа будут встречаться нам в дальнейшем. Полезно запомнить следующее соотношение, где x означает любую переменную:

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x} = \ln \frac{x_2}{x_1} = 2,303 \lg \frac{x_2}{x_1}. \quad (19)$$

Закончим это обсуждение вычислением величины работы при изотермическом расширении. Пусть имеется цилиндр с поршнем, погруженный в сосуд с кипящей водой, так что поддерживается температура 373 К. В цилиндре находится 1 моль газа. В начальный момент сила давления газа, приложенная к поршню и направленная вверх, достаточна, чтобы поддерживать на данном уровне поршень и стоящий на нем открытый сосуд с водой (рис. 4.5). По мере испарения воды из сосуда направленная вниз сила тяжести, действующая на поршень и сосуд, будет уменьшаться, и поршень начнет подниматься. Примем, что он поднимается до тех пор, пока объем газа в цилиндре не станет вдвое больше первоначального. Согласно (16), имеем

$$W = RT \ln(V_{\text{кон}}/V_{\text{нач}}) = RT \ln 2 = 8,314 \cdot 373 \cdot 0,693 = 2150 \text{ Дж.}$$

Заметим, что ответ не зависит от того, каковы фактические значения начального и конечного объемов, а зависит только от

их отношения. Та же самая работа будет произведена, если увеличить массу поршня и сосуда настолько, чтобы начальный и конечный объемы уменьшились вдвое при прежнем количестве газа. Давление тогда возросло бы вдвое. Если удвоить начальный объем газа при неизменном его количестве, то при данной температуре он совершит одну и ту же работу независимо от давления. Заметим, что эти утверждения справедливы только для идеального газа, подчиняющегося уравнению состояния $pV = nRT$. Для других уравнений состояния вычисление $V_{\text{кон}}$

$\int_{V_{\text{нач}}} p dV$ основано на тех же принципах, но немного более сложно.

Интересно сравнить величину работы при изотермическом расширении с величиной работы расширения газа при постоянном давлении. Процесс расширения при постоянном давлении можно осуществить, например, если вынуть цилиндр из сосуда с кипящей водой и поставить его на плитку. По мере нагревания газа он будет расширяться. Если сосуд с водой, стоящий на поршне, накрыть крышкой, то масса будет оставаться постоянной, а поршень будет медленно подниматься, по мере того как объем газа будет увеличиваться при постоянном давлении. Из выражения (4) получаем выражение для работы, совершаемой при удвоении объема:

$$\begin{aligned} W &= p(V_{\text{кон}} - V_{\text{нач}}) = \frac{RT_{\text{нач}}}{V_{\text{нач}}}(2V_{\text{нач}} - V_{\text{нач}}) = RT_{\text{нач}} = \\ &= 8,314 \cdot 373 = 3100 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

В процессе расширения при постоянном давлении газ совершает почти в 1,5 раза больше работы, чем в процессе при постоянной температуре. Дополнительная работа идет на поднятие воды, которая при изотермическом расширении испарялась.

ПРИМЕР

В конце гл. 3 мы вычислили, сколько водорода содержится в воздушном шаре диаметром 10 м при давлении 1 атм и температуре 300 К. Мы нашли, что объем пара равен 523,3 м³, а количество газа составляет 21,25 кмоль, или 42,5 кг. Вычислим теперь работу, затраченную газом в шаре на вытеснение атмосферы в процессе накачки. Будем считать, что имеет место расширение при постоянном внешнем давлении 1 атм, конечный объем имеет ту же самую величину 523,3 м³ и что можно пренебречь работой растяжения оболочки шара в процессе его накачки.

а) Согласно выражению (4), работа, совершаемая газом, расширяющимся при постоянном давлении, $W = p(V_{\text{кон}} - V_{\text{нач}})$;

б) Начальный объем $V_{\text{нач}} = 0$, а конечный объем $V_{\text{кон}} = 523,3 \text{ м}^3$. Атмосферное давление равно $1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$. Таким образом,

$$W = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2 \cdot 523,3 \text{ м}^3 = 530,1 \cdot 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м} = 530,1 \cdot 10^5 \text{ Дж}.$$

Вспомним, что, как мы нашли, шар может поднять массу 564 кг. На каждый килограмм действует сила тяжести, направленная вниз и равная 9,8 Н. Таким образом, при подъеме на 1 м шар с нагрузкой 564 кг производит работу $9,8 \cdot 564 = 5527 \text{ Дж}$.

Если бы подъемная сила шара не зависела от высоты, то, чтобы выполнить столько работы, сколько затрачено на его накачку, шар должен был бы поднять груз на высоту $530,1 \cdot 10^5 / 5527 = 9591 \text{ м}$! Это на 700 м больше высоты Эвереста. На самом деле плотность окружающего воздуха заметно уменьшается с высотой, так что шар лишится плавучести и подъемной силы на гораздо меньшей высоте. (Шары-зонды, используемые для метеорологических и астрономических исследований, накачивают не полностью, так что их оболочки в момент запуска с поверхности не совсем расправлены. Поэтому объем такого шара может увеличиваться по мере того, как атмосферное давление падает с ростом высоты. Таким способом обеспечивается сохранение подъемной силы шара до значительно больших высот, чем при использовании шаров с постоянным объемом.)

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

Кратко повторим основные положения данной главы.

1. *Механическая работа* совершается в том случае, когда сила действует вдоль некоторого пути. Величина работы определяется произведением величины силы на величину перемещения. Таким образом,

$$\text{Работа} = \text{Сила} \cdot \text{Расстояние} = F \cdot L.$$

2. Единицы измерения работы связаны с единицами силы и расстояния. Сила в 1 дин на пути 1 см совершает работу 1 дин·см; последняя величина называется *эрг*. Точно так же сила в 1 ньютон на пути 1 м производит работу в $1 \text{ Н} \cdot \text{м} = 1 \text{ джоуль (Дж)}$. Эти единицы связаны следующим образом: $1 \text{ Дж} = 10^7 \text{ эрг}$.

3. Помните, что работа производится только в том случае, если и сила, и расстояние отличны от нуля.

4. Давление есть сила в расчете на единицу площади, единицы измерения давления имеют размерность F/L^2 . Единицы измерения объема имеют размерность L^3 . Поэтому Давление $\times$ Объем $= F \cdot L^3/L^2 = F \cdot L$. Следовательно, произведение давления на изменение объема по размерности совпадает с произведением силы на смещение. Когда газ расширяется, т. е. увеличивает свой объем, он производит механическую работу.

5. Если давление остается постоянным в процессе расширения, то произведенная работа вычисляется просто. Она равна $p(V_{\text{кон}} - V_{\text{нач}})$ или $p(V_2 - V_1)$.

6. Если с изменением объема изменяется и давление, то при вычислении работы необходимо учитывать изменение давления. Один из способов такого учета — разбиение полного изменения объема на малые изменения dV . Тогда работу можно представить в виде

$$W = p_1 dV_1 + p_2 dV_2 + \dots + p_n dV_n = \sum_{i=1}^n p_i dV_i = \int_{V_{\text{нач}}}^{V_{\text{кон}}} p dV,$$

где символ $\sum_{i=1}^n p_i dV_i$ обозначает сумму всех членов независимо

от величин dV_i . Символ $\int_{V_{\text{нач}}}^{V_{\text{кон}}} p dV$ означает сумму всех членов по интервалу от начального объема до конечного, когда все dV_i стремятся к нулю; его называют интегралом от $p dV$ в пределах от $V_{\text{нач}}$ до $V_{\text{кон}}$.

7. Если газ подчиняется уравнению состояния идеального газа, $pV = nRT$, то при постоянной температуре T , т. е. при изотермическом расширении,

$$W = \int_{V_{\text{нач}}}^{V_{\text{кон}}} (nRT/V) dV = nRT \ln(V_{\text{кон}}/V_{\text{нач}}).$$

Для других уравнений состояния вычисление интеграла $\int_{V_{\text{нач}}}^{V_{\text{кон}}} p dV$ несколько более сложно.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Пар при постоянном абсолютном давлении 20 атм впускается в цилиндр машины. Длина хода поршня 60 см, а его диаметр 20 см. Сколько работы (в джоулях) совершит пар за один полный ход поршня?

2. Газообразный аргон имеет молекулярную массу 40. Сколько работы необходимо затратить, чтобы сжать 80 кг аргона при плотности 4 кг/м^3 до плотности 8 кг/м^3 при постоянной температуре 600 К? Сколько потребовалось бы работы, если бы давление оставалось постоянным, равным своему начальному значению? Считайте, что $pV = nRT$.

3. Один кмоль пара при атмосферном давлении занимает объем, который приближенно определяется формулой $V = nRT/p$. Вода имеет молекулярную массу 18 и удельный объем в жидком состоянии 1 л/кг. Какая работа по вытеснению атмосферы производится при испарении 1 кмоль воды при нормальной температуре кипения 100°C ?

4. 5 кмоль кислорода занимают объем 10 м^3 при 300 К. Определите работу, необходимую для уменьшения объема до 5 м^3 :

а) при постоянном давлении;

б) при постоянной температуре;

в) какова температура в конце процесса (а) и давление в конце процесса (б)?

г) Изобразите оба процесса на p — V -диаграмме.

5. Объем 1 кмоль идеального газа увеличивается в четыре раза при температуре 400 К. Предположим, что вся работа, произведенная при расширении, используется для сжатия 2 кмоль другого газа, подчиняющегося уравнению $p(V - b) = RT$. Найдите конечный объем второго газа, если его начальное давление равно 10 атм и начальная температура 700 К. Давление считайте постоянным.

6. Вычислите работу, которую выполнит 1 кмоль идеального газа, расширяющегося при постоянной температуре 500 К, если его давление падает вдвое. Какая работа была бы совершена, если бы давление уменьшилось вдвое вдоль изотермы $p = 3V$? Изобразите оба процесса на p — V -диаграмме.

7. Водолаз, работающий на глубине 100 м в воде с плотностью 1000 кг/м^3 , выдыхает 1 л газа с молекулярной массой 30. Образующийся в результате пузырь поднимается к поверхности, причем температура газа, равная 300 К, остается постоянной. Какую работу выполняет газ в процессе подъема?

8. Цилиндр содержит 0,25 кмоль гелия при температуре 300 К и давлении 10 атм. Сколько полых шаров диаметром 30 см можно наполнить до давления 1 атм этим количеством газа? Какая работа на вытеснение атмосферы будет при этом затрачена? Считайте, что температура остается постоянной и что указанное начальное давление в цилиндре представляет собой избыточное давление. Работу, затрачиваемую на растяжение оболочки шаров, не учитывайте.

9. Автомобильная шина имеет внутренний диаметр 40 см и внешний 72 см. Примем, что поперечное сечение шины — круг-

лое, а объем шины равен произведению площади ее сечения на длину окружности с диаметром 56 см. Какая работа потребуется, чтобы накачать такую шину до избыточного давления 2 атм, если в этот день атмосферное давление равно 1 атм, а температура 300 К? Какая работа потребуется, чтобы ту же шину накачать до 2 атм, если атмосферное давление равно 0,85 атм и температура 280 К? Считайте, что накачка происходит достаточно медленно, так что температура воздуха остается постоянной в обоих случаях.

10. Оперный тенор, держащий высокую ноту в течение 20 с, выдыхает воздух, объем которого при нормальных условиях (0°C и 1 атм, или 760 мм рт.ст.) составляет 1 л. Температура и давление воздуха в зале равны соответственно 293 К и 750 мм рт.ст. Во время пения давление в легких певца составляет 780 мм рт.ст. Какую мощность (в ваттах) певец расходует на вытеснение атмосферы при выдохе? ($1\text{ Вт} = 1\text{ Дж/с}$)? Изменение объема грудной клетки певца не учитывать.

*Солнце воздух нагревает
И кораблик подгоняет.*



5. БОЛЕЕ ПОДРОБНО О ТЕПЛОТЕ

Как мы уже говорили выше, наши предки, начиная с Чарли, в течение многих веков на опыте узнавали все больше и больше о тепловых явлениях и все шире применяли их практически. К середине XVIII в. ружье стало наиболее употребительным оружием, а паровая машина в значительной степени заменила мускульную силу. Но природа теплоты еще не получила объяснения; не было построено и модели, которая позволила бы понять тепловые взаимодействия. В данной главе мы обратимся к этой проблеме и рассмотрим некоторые первые идеи относительно природы теплоты.

ТЕПЛООБМЕН — ЭТО ПРОЦЕСС

Согласно довольно распространенному мнению, процесс обучения человечества во многом подобен процессу обучения индивидуума. Пытаясь правдоподобным образом представить опыт древнего *Homo sapiens* в обращении с тепловыми явлениями, мы, конечно, опираемся в значительной степени на свои собственные индивидуальные простейшие чувственные ощущения. В качестве отправной точки для дальнейшего рассмотрения суммируем этот первоначальный опыт, используя те сведения, которыми мы теперь располагаем благодаря развитию термометрии и введению понятия температуры.

1. При описании результатов эмпирического знакомства с тепловыми явлениями, основанного на чувстве осязания, мы говорим, что одни тела горячее, чем другие. Чем горячее тело, тем выше его температура.

2. Когда два тела, имеющие различную температуру, приводятся в контакт друг с другом, горячее тело охлаждается, а холодное нагревается. Иначе говоря, разность их температур уменьшается и в конце концов стремится к нулю, по мере того как состояние тел приближается к тепловому равновесию.

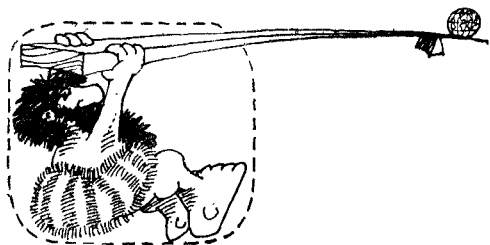
3. Некоторые материалы, помещенные между двумя телами с различной температурой, замедляют скорость изменения их

температуры. Такие материалы называются теплоизоляторами.

Поразмышляем теперь немного о том, что происходит, когда два тела с разной температурой приводятся в контакт. Мы видим, что температура одного из них повышается, а другого — падает. Так происходит всегда, поэтому можно сказать, что существует *корреляция*, или соответствие, между изменениями температуры каждого из тел. Всякий раз, когда существует однозначная корреляция между наблюдаемым изменением в одной системе (теле) и наблюдаемым изменением в окружающей среде (или другой системе), мы предполагаем, что имеется связь между этими изменениями. По существу, это предположение является исходным для построения любой науки.

Иногда существование взаимодействия вполне очевидно, причем ясен и его вид. Например, как показано на рисунке, когда Чарли тянет вниз рычаг внутри системы, груз вне системы поднимается. Следовательно, здесь имеет место взаимодействие, осуществляемое посредством работы. Но даже если мы не знаем, как объяснить или описать связь, мы убеждены, что она существует, поскольку имеет место корреляция. Входя в комнату и щелкая выключателем, вы уверены, что зажжется свет, хотя и не видите проводов в стене; иными словами, вы уверены в существовании причинно-следственной связи между щелчком выключателя и зажиганием света. В самом деле, если бы Чарли попал в наше время и впервые столкнулся с явлением «щелчок выключателя — зажигание света», то после нескольких попыток он был бы полностью уверен в существовании причинно-следственной связи, даже не имея никакого понятия об электричестве. Часто люди понимали, что одно из явлений — причина другого, но не могли выяснить природу связи между ними. Так, существование связи между появлением облаков и выпадением дождя было известно задолго до того, как был понят механизм выпадения осадков.

Когда между изменением в системе и изменением в другой системе или в окружающей среде существует устойчивая корреляция, мы говорим, что между системой и средой (или другой системой) имеет место *взаимодействие*. Таким образом, когда



*Опора есть — и шар земной
Легко поднимет наш герой.*

два тела с различной температурой приводятся в контакт друг с другом, они взаимодействуют, поскольку температура обоих тел изменяется. Мы условились называть такое взаимодействие теплотой (или теплообменом). Назвать что-то, что происходит между двумя телами с различными температурами, передачей теплоты легко. Гораздо труднее объяснить это «что-то». Мы абсолютно уверены в существовании этого взаимодействия, даже если не можем сказать о нем ничего, кроме того, что в операционном смысле имеет место корреляция между изменениями температуры двух находящихся в контакте тел. Такая корреляция есть необходимое и достаточное свидетельство существования взаимодействия между телами.

СКОЛЬКО ТЕПЛОТЫ ПЕРЕДАЕТСЯ

Прежде чем переходить к дальнейшему рассмотрению природы того взаимодействия, которое мы называли теплотой (или теплообменом), заметим, что термометрия дает нам средство определения количества теплоты, переданного в процессе взаимодействия. Это понятие мы до сих пор явно не рассматривали. Вначале долгое время не было установлено четкого различия между степеню *нагретости* тела, которую теперь мы характеризуем температурой, и *количеством* теплоты, которое требуется для изменения нагретости тела. Для выяснения различия между этими двумя понятиями много сделал Джозеф Блэк. Работая в Университете Глазго в 70-х годах XVIII в., он тщательно изучил явления, происходящие при смешивании различных количеств жидкостей, первоначально имевших различные температуры. Кроме того, он тщательно исследовал результаты теплового взаимодействия между телами, находившимися в контакте с двухфазными системами (например, системой лед — вода). При этом температура тел изменялась, а температура двухфазных систем оставалась постоянной.

Блэку удалось показать, что в процессе теплового взаимодействия температура не обязательно сохраняется; более того, как правило, этого не происходит. Иначе говоря, если температура одной из взаимодействующих систем с равными массами повышается, то температура второй не только не обязана понизиться на ту же величину, но может не изменяться вообще. Однако Блэк показал, что все же при теплообмене существует сохраняющаяся величина, а именно *количество теплоты*. Эти наблюдения привели к мысли о том, что теплота — это нечто, перетекающее от одной системы к другой. Такая концепция была широко распространена в течение многих лет, пока не была отброшена. Правильнее считать, что термин «*теплота*»

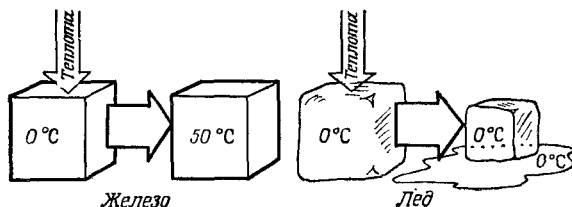


Рис. 5.1. Теплообмен иногда приводит к изменению температуры, а иногда — нет. В первом случае (левый рисунок) передача теплоты повышает температуру куска железа и теплота является «осязаемой». Теплота, которая приводит к каким-то изменениям без изменения температуры — в данном случае к таянию куска льда (правый рисунок), — называется *скрытой теплотой*.

просто характеризует взаимодействие систем, находящихся в контакте при разных температурах.

Блэк первым осознал различие между температурой тела и его *теплоемкостью*. Теплоемкость — это мера количества теплоты, требующегося для изменения температуры на один градус в некоторой шкале. Теплоемкость лежит в основе количественного измерения теплоты. Блэк установил также различие между обычным («осязаемым») количеством теплоты, которое сопровождается изменением температуры в процессе теплового взаимодействия и служит основой для измерения теплоемкости, и «*скрытой*» *теплотой*, связанной с фазовыми переходами¹⁾, имеющими место при тепловом взаимодействии без изменения температуры (рис. 5.1). Поэтому мы теперь называем количество теплоты, необходимое для плавления единичной массы какого-либо вещества, скажем льда, *теплотой плавления* льда. Аналогично количество теплоты, необходимое для испарения единицы массы какого-либо вещества, называется *теплотой испарения* этого вещества.

Чтобы измерить механические величины, такие, как масса, длина и время, имеет смысл выбрать для них определенные эталонные значения. Чтобы установить шкалу для измерения количества теплоты, также необходимо выбрать эталонные значения количества теплоты. Существуют две широко распространенные шкалы, причем обе основаны на использовании воды в качестве эталонного вещества. **Британская тепловая единица**, б. т. е. (BTU), равна количеству теплоты, которое повышает температуру 1 фунта воды от 59,5°F до 60,5°F. **Калория** (сокращенно «кал») равна количеству теплоты, которое повышает

¹⁾ В настоящее время в отечественной литературе более употребителен термин «теплота фазового перехода» для обозначения количества теплоты, которое необходимо сообщить телу (или отвести от него) при равновесном изобарно-изотермическом переходе 1-го рода из одной фазы в другую. — *Прим. ред.*

температуру 1 г воды от 14,5 до 15,5°C. Температурные интервалы должны быть указаны точно, так как количество теплоты, необходимое для изменения температуры данной массы воды на один градус, зависит, хотя и не сильно, от температуры.

Существуют и другие определения калории, которые отличаются от так называемой 15-градусной, определенной выше, температурным интервалом, в котором происходит нагревание¹⁾. Например, **средняя калория** равна одной сотой количества теплоты, необходимого для повышения температуры 1 г воды от 0 до 100°C. Подобные варианты имеет определение б. т. е. В настоящее время калория и б. т. е. официально определяются через единицы работы. Почему и как это делается, мы увидим позже.

Поскольку калория слишком мала, часто используется так называемая большая калория, или *килокалория*, которая в 1000 раз больше малой калории. Она сокращенно обозначается «ккал» (используется также латинское обозначение Cal с прописной буквой С в отличие от cal для малой калории); в этих единицах обычно указывается калорийность пищевого рациона. Учитывая, что фунт равен 454 г, а градус Фаренгейта равен 5/9 градуса Цельсия, с помощью простой арифметики можно убедиться, что 1 б. т. е. ≈ 252 кал.

Введя эти определения, мы можем перейти к более подробному рассмотрению теплоемкости. **Теплоемкость** любого тела или любого количества вещества равна количеству теплоты, необходимому для повышения его температуры на один градус. Теплоемкость единицы массы называется **удельной теплоемкостью**. Таким образом, удельная теплоемкость воды при 15°C равна 1 кал/(г·°C). Так как эта величина равна единице (и так как она почти не меняется с температурой), удельная теплоемкость любого другого вещества равна просто отношению количества теплоты, необходимого для изменения его температуры, к количеству теплоты, необходимого для такого же изменения температуры такой же массы воды. Теплоемкость часто удобно относить не к единице массы вещества, а к одному молю (т. е. к числу массовых единиц вещества, равному его молекулярной массе). Таким образом, **молярная теплоемкость** выражается в единицах кал/(моль·°C). При использовании абсолютной шкалы градуса Цельсия заменяются на кельвины.

Удельная теплоемкость железа, например, равна 0,11 при комнатной температуре. Это означает, что требуется 0,11 кал для нагревания 1 г железа на 1°C. Удельная теплоемкость ртути

¹⁾ В СССР принята 20-градусная калория, соответствующая количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 г воды с 19,5 до 20,5°C. — *Прим. перев.*

равна только 0,033. Это значит, что количество теплоты, которое повышает температуру 1 г воды на некоторое количество градусов, достаточно для повышения температуры 30 г ртути на ту же величину! Из этих двух примеров вы можете сделать вывод, что удельная теплоемкость жидкой воды необычно велика по сравнению с теплоемкостью других твердых и жидких веществ, и будете абсолютно правы. Даже удельная теплоемкость льда равна только половине удельной теплоемкости жидкой воды.

Здесь уместно сказать кое-что об удельной теплоемкости газов, хотя у нас еще нет необходимых сведений для рассмотрения различий между процессами нагревания при постоянном давлении и постоянном объеме. Молярная теплоемкость двухатомных газов (таких, как азот, кислород и водород) при комнатной температуре приблизительно одинакова. Она равна примерно $(5/2)R$, или 4,97 кал/(моль·°C), если нагревание происходит при постоянном объеме. Это значит, что удельная теплоемкость водорода примерно в 2,5 раза больше, чем воды. Для кислорода же удельная теплоемкость равна $4,97/32$, т. е. 0,155 кал/(г·°C), что составляет около 1/6 теплоемкости воды. Теплоемкость при постоянном давлении несколько выше указанных значений: причина этого будет выяснена в дальнейшем. Теплоемкости при постоянном давлении чаще указываются в справочниках, так как их легче измерять, особенно для твердых тел и жидкостей. В табл. 5.1 приведены некоторые характерные значения. Вообще говоря, молярные теплоемкости газов возрастают по мере увеличения сложности молекулы, т. е. при увеличении числа атомов в молекуле. Так как молекулярная масса также растет при увеличении сложности молекулы, изменения удельной теплоемкости на 1 г менее заметны.

Все сказанное относительно теплоемкости можно резюмировать с помощью простого выражения:

$$Q = C \Delta T = C (T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}}) = mc (T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}}), \quad (1)$$

где Q обозначает количество теплоты и C — полная теплоемкость системы, температура которой изменяется на ΔT . В случае простой системы, состоящей из чистого вещества, C можно представить в виде mc , где m — полная масса и c — удельная теплоемкость вещества. Напомним, что значение c равно 1 для воды, 0,11 для железа, 0,033 для ртути. Для газообразного кислорода при постоянном объеме $c = 0,155$. Удельная теплоемкость измеряется в кал/(г·°C). Теплоемкость C можно также представить в виде nC_m , где n — количество молей и C_m — молярная теплоемкость в единицах кал/(моль·°C). Для жидкой воды $C_m = 18$ кал/(моль·°C). Заметим, что строчная буква c

Таблица 5.1. Характерные теплоемкости при постоянном давлении при комнатной температуре

Вещество	c_p , кал/(г·°C)	C_p , кал/(моль·°C)
1. Азот	0,249	6,98
2. Алюминий	0,215	5,80
3. Аммиак (газ)	0,525	8,94
4. Аргон	0,124	4,95
5. Бензин (изооктановый)	0,494	56,5
6. Бензол (жидкий)	0,415	32,4
7. Бензол (пар)	0,249	19,5
8. Вода (лед при 0 °C)	0,508	9,15
9. Вода (жидкая)	0,998	17,98
10. Вода (пар при 100 °C, 1 атм)	0,482	8,68
11. Водород	3,41	6,87
12. Гранит	0,192	—
13. Железо	0,106	5,92
14. Золото	0,031	6,11
15. Кислород	0,219	7,01
16. Медь	0,092	5,85
17. Поваренная соль	0,207	12,10
18. Ртуть	0,033	6,62
19. Сахар (сахароза)	0,299	102,3
20. Стекло	0,117	—
21. Углекислый газ	0,199	8,76
22. Уран	0,028	6,67
23. Четыреххлористый углерод (жидкий)	0,206	31,7
24. Четыреххлористый углерод (пар)	0,129	19,9
25. Этиловый спирт	0,586	27,0

обычно обозначает теплоемкость на единицу массы вещества, а прописная буква C — теплоемкость на 1 моль, при этом индекс m часто опускают.

ЧТО ВЫЗЫВАЕТ ТЕПЛООБМЕН

Во многих случаях может оказаться вполне достаточным описание тепловых взаимодействий с помощью операционного определения, как мы до сих пор и делали. Иначе говоря, происходит именно то, что наблюдается; например, когда два тела с разной температурой приводятся в контакт друг с другом, температура более горячего тела понижается, а холодного возрастает до тех пор, пока разность температур не исчезнет. Такое описание эквивалентно следующему объяснению взаимодействия между Землей и яблоком: когда яблоко отрывается от дерева, оно падает на землю. Конечно, Исаак Ньютон не был бы удовлетворен таким объяснением. Легенда гласит, что падающее яблоко, стукнув Ньютона по голове, породило у него идею

о гравитационном притяжении. Был ли этот толчок буквальным или фигуральным, или имело место и то и другое, мы не знаем. Но так или иначе, Ньютон сформулировал закон тяготения между массами. (Интересно отметить, что Ньютон внес свой вклад и в науку о тепловых явлениях. Его закон охлаждения утверждает, что скорость изменения температуры тела пропорциональна разности температур тела и окружающей среды. Ньютон также первым предложил использовать температуру замерзания воды и температуру человеческого тела в качестве реперных термометрических точек.)

Так же как Исааку Ньютону было недостаточно констатировать, что яблоки падают, и указать скорость их падения, так и некоторым ученым было недостаточным заявить, что у тел, приведенных в контакт, температуры становятся одинаковыми, и ответить на вопрос, какие изменения температур и с какой скоростью при этом происходят. Многие исследователи ставили перед собой вопрос: что же именно происходит, когда имеет место тепловое взаимодействие? Ясно, рассуждали они, что нечто пересекает границу системы, температура которой изменяется. Поскольку наш индивидуальный и коллективный опыт не оставляет никаких сомнений в существовании физической связи между коррелированными событиями, мы полностью убеждены в том, что нечто вещественное, хотя и невидимое, должно проходить через границу системы, участвующей в тепловом взаимодействии. Что же это такое? Чарли не задумывался над ответом на этот вопрос, хотя тепловые взаимодействия играли важную роль в его жизни. У него не было времени мучиться над объяснениями. Он был слишком занят поисками пищи и топлива, чтобы размышлять о механизме передачи теплоты. Только сравнительно богатые общества могут позволить себе иметь ученых и философов¹⁾.

Для объяснения того, что происходит, когда тело с высокой температурой находится в тепловом контакте с телом, имеющим более низкую температуру, очень заманчиво провести аналогию с поведением газа, перетекающего из сосуда с высоким давлением в сосуд, где давление ниже. Более высокое давление уменьшается, а более низкое — увеличивается. Перетекание продолжается до тех пор, пока давление в обоих сосудах не станет одинаковым.

¹⁾ В такой несколько нестрогой и броской форме автор в целом верно формулирует известное положение исторического материализма о том, что для возникновения науки был необходим достаточно высокий уровень развития производства и общественных отношений, приводящий к разделению умственного и физического труда и тем самым открывающий возможность для систематических занятий наукой. (См. ст. «Наука», Философский энциклопедический словарь. — М.: Сов. энциклопедия, 1983.) — *Прим. ред.*

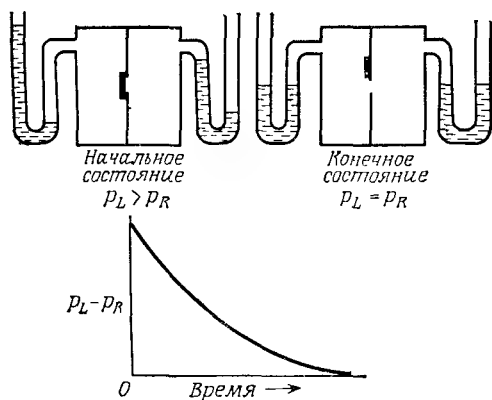


Рис. 5.2. Жидкость перегоняет из области высокого давления в область низкого давления и выравнивает давления. Чем больше разность давлений, тем больше скорость течения. (p_L и p_R — соответственно давление слева и справа.)

Описанный процесс представлен схематически на рис. 5.2. Давление газа можно определить по положению уровня жидкости в коленях манометров. Интуиция подсказывает, а эксперимент подтверждает, что скорость течения газа между сосудами зависит от разности давлений и от площади поперечного сечения соединительного отверстия или трубки. Более того, скорость течения можно уменьшить, вставив в соединительную трубку волокнистую пробку или пористую вставку, т. е. введя сопротивление потоку. Все эти характеристики имеют аналоги и в случае теплового взаимодействия между двумя телами. Температура выполняет роль давления. Скорость изменения температуры каждого тела зависит от разности их температур и от площади контакта или площади поперечного сечения «проводника», соединяющего тела, например медного бруска. Взаимодействие продолжается до тех пор, пока существует разность температур. Скорость взаимодействия можно уменьшить, создав сопротивление между двумя телами (например, вставив изолятор). В целом процесс теплового взаимодействия показан на рис. 5.3. Начальная и конечная температуры определяются по высотам столбиков жидкости в термометрах.

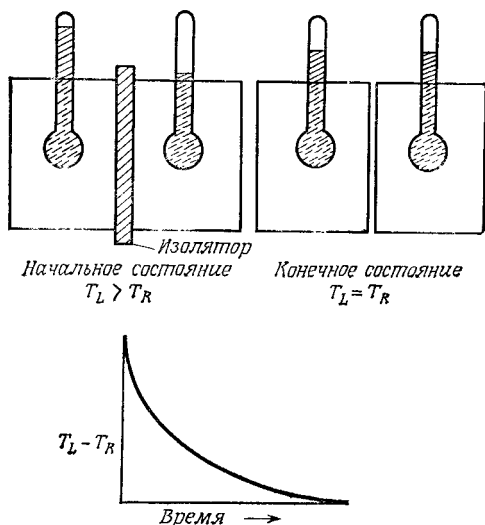
Эта аналогия между теплообменом и потоком газа была в свое время общепринятой. К концу XVIII в. она привела к тщательно разработанной сложной и исчерпывающей системе понятий и правил, известной как **теплородная теория теплоты**. Теплота рассматривалась как жидкость, названная теплородом; считалось, что она состоит из частиц, которые сильно притягиваются к частицам вещества, но взаимно отталкивают друг друга. Таким образом, каждый атом вещества окружен атмосферой теплорода. Атомы притягиваются друг к другу за счет сил, подобных гравитационным, тогда как их теплородные атмосферы вызывают силу отталкивания. Силы притяжения и оттал-

кивания точно уравновешены. При нагревании увеличивается количество теплорода, отталкивающие силы между атомами возрастают, и равновесное расстояние между ними увеличивается. Поэтому вещество расширяется при повышении температуры, т. е. когда добавляется больше теплорода. Когда вещество сжимают, межатомные расстояния уменьшаются, теплород вытесняется из пространства между атомами, как вода выжимается из губки, и температура повышается. Температура тела указывает степень летучести или давление теплорода и только косвенно — количество теплорода, которое содержится в теле.

Эффекты, подобные плавлению льда и связанные со скрытой теплотой, в теории теплорода приписывались химической реакции между веществом и теплородом. Температура не изменяется, пока реакция продолжается. Тщательное взвешивание тел при различных температурах и льда до и после плавления не обнаруживало различия в массе. Поэтому был сделан вывод, что теплород невесом. Поскольку при охлаждении тела выделяется такое же количество тепла, какое было поглощено при его нагревании на то же количество градусов, теплород должен сохраняться. Его нельзя создать или уничтожить.

Правдоподобность такой модели и ее способность качественно объяснить многие тепловые явления сделали ее очень привлекательной. Еще более убедительной была ее способность количественно описать многие тепловые процессы. Вся работа Фурье, сформулировавшего теорию теплопроводности, основана на концепции передачи теплоты как потока теплорода. Фактически многое в математической структуре современной

Рис. 5.3. Тепловое взаимодействие (точнее, скорость теплообмена между двумя телами) пропорциональна разности их температур; в результате теплообмена температуры выравниваются. Аналогия с потоком жидкости явно бросается в глаза, поэтому первые исследователи считали, что передача теплоты (теплообмен) осуществляется благодаря потоку особой жидкости, названной «теплородом». (T_L и T_R — соответственно температура слева и справа.)



термодинамики взято из теории теплорода. Не удивительно поэтому, что теория теплорода была принята многими известными естествоиспытателями, в том числе Лавуазье, Лапласом, Пристли, Дюлонгом и Пти, Фурье и Клапейроном. Однако наряду с приверженцами у теории теплорода было много противников. Например, Декарт, Бойль, Бэкон, Гук и Ньютон были убеждены (хотя не могли доказать), что теплота как-то связана с движением частиц, образующих вещество. По существу, эта *динамическая* теория теплоты, которая интуитивно вытекает из возможности получения теплоты за счет работы с помощью трения, старше теории теплорода, но ее первые шаги не были столь успешными. Она не могла дать простой интерпретации явлений и количественных предсказаний, которые давала теория теплорода, и была вытеснена последней.

КОНЦЕПЦИЯ ТЕПЛОРОДА И СВЕРЛИЛЬНЫЙ СТАНОК РУМФОРДА

Одним из наиболее непримиримых противников теории теплорода был незаурядный человек по имени Бенджамин Томсон, или граф Румфорд (см. текст в рамке). Он сказал однажды. «Я удовлетворен, что доживу до того, что буду иметь удовольствие увидеть теплород, похороненный вместе с флогистоном в одном гробу». Напомним, что флогистоном называли газ, который считали основой огня и химических реакций. В частности, считалось, что он выделяется при окислении металла и поглощается при его восстановлении. Роль флогистона в объяснении химических реакций была аналогична роли теплорода при объяснении передачи тепла. Антуан Лавуазье заложил основы современной химии, опровергнув теорию флогистона в опытах по окислению ртути. Румфорд пытался следовать по его стопам разными способами. В зрелом возрасте он женился на вдове Лавуазье, но брак был непродолжительным.

ГРАФ РУМФОРД

Бенджамин Томсон родился в Вобурне, штат Массачусетс, в 1753 г. в сравнительно обеспеченной фермерской семье. Он с юных лет начал изучать естественные науки и медицину и имел хорошие способности к математике. В 13 лет мальчик был отдан в ученики лавочнику в Салеме, где он проводил химические и механические опыты

и учился гравированию. Через несколько лет, с началом военных действий между американцами и британскими войсками, он переселился в Бостон. В возрасте 19 лет Томсон женился на богатой вдове британского полковника Бенджамина Рольфа, которая была на 14 лет старше его. Получив доступ во влиятельные круги, он сумел добиться должности майора местного полка милиции. Так как Томсона подозревали в американском патриотизме, из благоразумия его отправили в Англию в качестве курьера. Сразу по прибытии Томсон получил должность в министерстве колоний и через четыре года стал помощником министра. Между тем он продолжал заниматься научными исследованиями и в 1779 г. был избран членом Королевского общества. После смены администрации Томсон оставил гражданскую службу и вернулся в Америку. Он вышел в отставку в 1783 г. в чине подполковника.

Решив вступить в австрийскую армию и принять участие в кампании против Турции, Томсон встретился с князем Максимилианом, который предложил ему взять в свои руки гражданскую и военную власть в Баварии. Поддерживаемый британским правительством (в частности, он получил дворянство от Георга III), Томсон пробыл в Мюнхене 11 лет, занимая посты министра обороны, министра полиции и главного камергера Максимилиана. Он был выдающимся организатором и полностью реорганизовал армию. Являясь отчасти пионером в области социальных реформ, Томсон существенно улучшил положение рабочего класса и восстановил в правах нищих и других социально неустроенных людей. В 1791 г. он стал графом и выбрал титул графа Румфорда по названию американского городка (позднее переименованного в Конкорд), откуда была родом его жена.

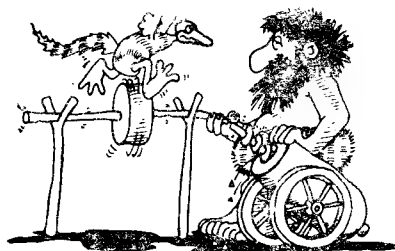
В 1795 г. Румфорд посетил Англию, но вскоре был вызван обратно в Мюнхен ввиду угрозы, созданной австрийской и французской армиями. Усилия Румфорда спасли Мюнхен от военной оккупации. Ему предложили быть послом Баварии в Англии, но в связи с его британским подданством возникли трудности. Поэтому Румфорд вернулся в Лондон как частное лицо. В 1798 г. он был организатором Королевского института и пригласил Хэмфри Дэви в качестве лектора по химии. В 1804 г. Румфорд покинул Лондон ради Парижа и несчастливого брака с вдовой Лавуазье. После развода Румфорд переселился в Отей на окраину Парижа. Он умер внезапно в 1814 г. в возрасте 62 лет.

Румфорд известен как активный общественный деятель. Он учредил румфордовскую медаль Королевского общества и был первым ее обладателем. Он учредил также румфордовскую медаль Американской академии искусств и естественных наук и румфордовскую профессиру в Гарварде. Хотя Румфорд был, несомненно, способным человеком, его деятельность зачастую мотивировалась эгоистическими побуждениями и носила чуть ли не скандальный характер. Его отъезд из Лондона на жительство во Францию, возможно, был не вполне добровольным.

Каковы бы ни были политические убеждения Румфорда, он сохранял постоянно активный интерес к науке и технике на протяжении всей своей карьеры. Он был экспериментатором и много занимался практическим применением научных знаний. Особенно интересовали Румфорда взрывная сила пороха, конструкция огнестрельного оружия и сигнальные системы, предназначенные для использования в море. Он изобрел баллистический маятник и кофеварку капельного действия. Изучая проблему каминной тяги, Румфорд разработал принципы конструирования каминов, не утратившие практического значения и по сей день. Он установил одну из первых систем центрального отопления в Королевском институте. Будучи убежденным противником теории теплорода, Румфорд всегда занимался тепловыми явлениями. Он разработал технику взвешивания с точностью до одной миллионной части, чтобы продемонстрировать, что нагревание тела не приводит к наблюдаемому изменению веса.

Самая известная работа Румфорда «Исследование источника тепла, вызываемого трением» была представлена в Королевское общество в 1798 г. Она содержала результаты замечательного эксперимента, связанного со сверлением пушечного ствола. Используя тупой инструмент в сверлильном станке, Румфорд в течение 2,5 часа получил за счет трения достаточно тепла, чтобы превратить в пар 26,5 фунта (~ 12 кг) воды. При этом было получено только 4145 гранов (~ 270 г) стружки. Поскольку стружка имеет такую же удельную теплоемкость, как и исходный металл отливки, Румфорд пришел к выводу, что теплота не могла быть получена за счет выжимания или «выдирания» теплорода из металла. В действительности этот аргумент неправилен. Общее содержание теплоты в веществе может совсем не зависеть от его теплоемкости, т. е. от количества теплоты, необходимого для изменения его температуры. Защитники теории теплорода могли бы просто возразить, что стружка содер-

*Пушка удалась Румфорду на славу:
Можно с ней устроить на ворон
облаву!*



жит меньше теплоты, чем сплошной металл, несмотря на их одинаковые теплоемкости. Чтобы убедиться в обратном, Румфорд должен был бы показать, что сплошной металл можно вновь получить из стружек без явного «поглощения теплорода», т. е. без поглощения теплоты от некоторого внешнего источника.

Многие, не учитывая последующего развития, часто считают работу Румфорда началом конца теплородной теории теплоты. В то время, однако, его работа не произвела сильного впечатления. Отсутствие изменения массы при нагревании могло означать только, что теплород, подобно электричеству, имеет такую массу, что экспериментально ведет себя как невесомый. Его невесомость не была помехой для теории. Тот факт, что с помощью трения можно получить практически любое количество теплоты, указывает просто на то, что с атомами вещества изначально связано очень большое количество теплорода. Как и при получении статического электричества с помощью трения, относительная доля теплорода, освобождающаяся при трении, должна быть ничтожно мала. Таким образом, результаты Румфорда отнюдь не могли считаться решающим доказательством, подрывающим теорию теплорода. Наоборот, ее приверженцы полагали, что эти результаты позволяют понять и объяснить некоторые неясные моменты теории. С таким же хладнокровием сторонники теории теплорода приняли через год, в 1799 г., результаты Хэмфри Дэви, который показал, что трение двух кусков льда друг о друга может вызвать их таяние.

В некотором смысле эксперимент Дэви был более однозначным, чем сверление пушечного ствола, которое проводил Румфорд. После тщательно выполненных калориметрических исследований Джозефа Блэка и других все были согласны, что вода содержит больше тепла, чем лед. Если в эксперименте Дэви теплород сохранялся, то почему же таял лед? Теория теплорода не предлагала никакого удовлетворительного ответа. Однако теория теплорода не только не потерпела крушения при сопоставлении с результатами Румфорда и Дэви, но, наоборот,

достигла вершины своего развития *после* этого. Изящный математический формализм этой теории был разработан Лапласом и Пуассоном. Одним из замечательных результатов является поправка Лапласа к выражению Ньютона для скорости звука. Ньютон вычислил скорость звука в газе, считая, что при сжатиях и разрежениях, возникающих при прохождении звуковой волны, температура остается постоянной. Полученное им значение было на 15% ниже экспериментального. Лаплас предположил, что сжатия и разрежения вызывают изменения температуры газа. Его результат был поразительно близок к экспериментальному значению. Различие между этими моделями распространения звуковых волн вы поймете лучше, когда прочтете следующие главы. Заметим также, что классическое аналитическое исследование теплопроводности твердых тел Фурье вышло в свет в 1822 г., а анализ идеальных тепловых машин Карно опубликован в 1824 г. Обе эти классические работы появились через много лет *после* экспериментов Румфорда и Дэви.

Эти и многие другие важные исследования, выполненные после Румфорда и Дэви, были основаны на теплородной модели тепловых явлений. Есть основания считать, что Карно имел некоторые сомнения в справедливости этой модели, особенно в отношении сохранения теплорода. Действительно, кажется очень вероятным, учитывая его неопубликованные заметки, что Карно понимал истинную природу теплоты и ее эквивалентность работе. Тем не менее только Джеймс Прескотт Джоуль, сын английского пивовара, показал точную эквивалентность теплоты и работы и забил последний гвоздь в гроб теории теплорода. Однако, прежде чем описать замечательные эксперименты Джоуля, мы рассмотрим в следующей главе вклад его предшественника с другого берега пролива — Сади Карно.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. Камень массой 5 кг, имеющий температуру 200°C , опускают в сосуд, содержащий 9 кг воды при 5°C . Удельная теплоемкость камня $0,20 \text{ кал}/(\text{г}\cdot^{\circ}\text{C})$. Нужно найти конечную температуру, не учитывая потери тепла на испарение и через стенки сосуда.

а) Пусть конечная температура равна t_x . Тогда количество теплоты, «потерянное» камнем, равно $C_{\text{камень}}(200 - t_x) = (5000 \text{ г} \cdot 0,20 \text{ кал}/(\text{г}\cdot^{\circ}\text{C})) \cdot (200 - t_x)^{\circ}\text{C} = 1000 \cdot (200 - t_x) \text{ кал} = 1 \cdot (200 - t_x) \text{ ккал}$.

б) Количество теплоты, «полученное» водой, равно $C_{\text{вода}}(t_x - 5) = (9000 \text{ г} \cdot 1,00 \text{ кал}/(\text{г}\cdot^{\circ}\text{C})) \cdot (t_x - 5)^{\circ}\text{C} = 9 \cdot (t_x - 5) \text{ ккал}$.

в) Количество теплоты, «потерянное» камнем, равно количеству теплоты, полученному водой:

$$9(t_x - 5) = (200 - t_x),$$

$$10t_x = 245,$$

$$t_x = 24,5^\circ\text{C}.$$

Таким образом, горячий камень немного нагревает холодную воду — она становится чуть теплой.

2. Теплота плавления льда составляет около 80 кал/г, т. е. для таяния 1 г льда требуется 80 кал. Пусть три 100-граммовых кубика льда с температурой 0°C опущены в термос, в котором находится 500 мл чая при температуре 20°C . Сколько льда растает? Считайте, что чай некрепкий и имеет такую же удельную теплоемкость, как и вода, т. е. 1,0 кал/(г·°C).

а) Предположим, что весь лед растаял. Это потребует $300 \text{ г} \cdot 80 \text{ кал/г} = 24\,000 \text{ кал}$.

б) Если 24 000 кал отнять у 500 г воды, то температура изменится следующим образом:

$$24\,000 \text{ кал} = C_{\text{вода}}(t_{\text{нач}} - t_{\text{кон}}) = 500 \text{ г} \cdot 1,0 \text{ кал/(г} \cdot ^\circ\text{C)} \times$$

$$\times (t_{\text{нач}} - t_{\text{кон}})^\circ\text{C} = 500 \cdot (20 - t_{\text{кон}}) \text{ кал},$$

$$500 t_{\text{кон}} = 10\,000 - 24\,000,$$

$$t_{\text{кон}} = -14\,000/500 = -28^\circ\text{C}.$$

Ясно, что весь лед растаять не может, так как температура не может быть ниже 0°C .

в) Пусть M — масса растаявшего льда.

$$80 \text{ кал/г} \cdot M = (1,0 \text{ кал/(г} \cdot ^\circ\text{C)}) \cdot (500 \text{ г}) (20 - 0)^\circ\text{C},$$

$$M = 10\,000/80 = 125 \text{ г}.$$

Таким образом, 125 г льда растает, а $300 - 125 = 175$ г льда останется.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

Следует запомнить ряд выводов из этой главы:

1. *Теплота*, или теплообмен, есть *взаимодействие* между *системой* и окружающей *средой*, вызванное разностью их температур. Оно обычно вызывает уменьшение этой разности температур.

2. Количество теплоты Q , переданное между системой и средой, определяется формулой

$$Q = C(T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}}),$$

где C — *теплоемкость* системы, T — ее температура и Q измеряется в единицах, основанных на количестве теплоты, необходимом для повышения температуры единицы массы воды на один градус. [Британская тепловая единица (б. т. е.) равна количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 фунта воды на 1 градус Фаренгейта или Рэнкина.] Калория (кал) — это количество теплоты, необходимое для нагревания 1 г воды на 1 градус Цельсия или Кельвина. 1 б. т. е. = 252 кал.

3. *Удельной теплоемкостью* любого вещества называется количество теплоты, необходимое для нагревания 1 г этого вещества на 1°C или 1 К.

4. В некоторых случаях теплообмен не изменяет температуру системы, а изменяет количество жидкости, твердой фазы или пара. Количество теплоты, необходимое для плавления единицы массы вещества, называется *теплотой плавления*. Количество теплоты, необходимое для испарения единицы массы вещества, называется *теплотой испарения*.

5. *Теория теплорода* пыталась представить передачу теплоты как поток невесомой, но сохраняющейся субстанции из системы с более высокой температурой в систему с более низкой температурой. Эта субстанция была названа *теплородом*.

6. Бенджамин Томсон, позднее ставший графом Румфордом, был наиболее замечательным из первых противников ныне опровергнутой теории теплорода. Его эксперимент по сверлению пушечного ствола, сообщение о котором было сделано в 1798 г., является одним из самых знаменитых экспериментов в истории науки. Как ни странно, он не оказал сильного влияния на приверженцев теории теплорода ни сразу, ни в ходе последующего развития науки.

УПРАЖНЕНИЯ

✱ 1. В изолированном сосуде находится 1 кг воды. В него вливают 0,5 л ртути с температурой 400 К. Плотность ртути $13,5 \text{ г/см}^3$, ее удельная теплоемкость $0,033 \text{ кал/(г} \cdot \text{К)}$. Какова конечная температура в сосуде после достижения теплового равновесия, если начальная температура воды равна 20°C ?

2. Термос содержит 2,5 л кофе, который был налит туда, как только начал кипеть. Затем в термос опустили 20 кубиков льда массой 50 г каждый с температурой -15°C . Удельная теплоемкость льда $0,5 \text{ кал/(г} \cdot \text{К)}$, теплота плавления 80 кал/г. Что будет находиться в термосе после установления теплового равновесия?

3. Гранулированные материалы, такие, как сахар, соль и песок, — не очень хорошие проводники тепла. Поэтому трудно точ-

но определить их температуру, а следовательно, и удельную теплоемкость. Один из способов обойти эту трудность — всыпать гранулированный материал в жидкость, в которой он не растворяется, и размешать его, чтобы смесь находилась в состоянии суспензии. Тогда смесь будет иметь однородную температуру, которую легко измерить. Затем можно определить количество теплоты, необходимое для изменения температуры смеси, и вычесть количество теплоты, необходимое для того же изменения температуры чистой жидкости. Разность равна количеству теплоты, необходимому для повышения температуры гранулированного материала. В ходе такого эксперимента в хорошо изолированный калориметр с хорошим перемешиванием поместили 200 г четыреххлористого углерода. Чтобы поднять температуру калориметра и его содержимого с 31 до 42°C, потребовалось 412,5 кал. Затем было добавлено 52,3 г гранулированного материала. Чтобы вызвать такое же повышение температуры, теперь потребовалось 496,6 кал. Какова удельная теплоемкость гранулированного материала?

4. Айсберг массой 10^8 кг с температурой -10°C попадает в Гольфстрим, температура воды в котором равна 20°C . Какое минимальное количество воды Гольфстрима потребуется, чтобы растопить айсберг? Если в процессе будет участвовать вдвое больше воды, то какова будет ее конечная температура? Взаимодействие с атмосферой и остальной водой не учитывать. (Необходимые данные приведены в задаче 2.)

5. 10 кг льда с температурой -40°C помещено в сосуд, в который вводится 5 кг пара при температуре 200°C . Удельная теплоемкость пара $0,4$ кал/(г·К), теплота конденсации 540 кал/г. Опишите, что будет находиться в сосуде после того, как произойдут все изменения.

6. 100 г вещества X при температуре 60°C помещают в 1 кг воды, которая находится в изолированном сосуде и имеет температуру 20°C . Конечная температура в сосуде 21°C . Какова удельная теплоемкость вещества X, если оно нерастворимо в воде и не реагирует с ней?

7. Человек имеет на севере теплую хижину с хорошей теплоизоляцией. В конце января, когда температура равна -40°C , он приходит на лыжах в свою хижину и включает электрическую печку. Хижина нагревается до 20°C . Предположим, что объем хижины 1000 м^3 , первоначальная плотность воздуха $1,4\text{ кг/м}^3$ и его эффективная удельная теплоемкость равна $240\text{ кал/(кг}\cdot^\circ\text{C)}$. Примем, что давление в хижине остается постоянным, так как воздух проходит наружу. Какое количество теплоты затрачено на нагревание воздуха, оставшегося в хижине? Такое же или большее количество теплоты получено от печки? Куда пошло это тепло?

8. Для полного сгорания одного моля метана (природный газ) требуется около 10 моль воздуха; при сгорании выделяется 212,8 ккал тепла. (Точнее говоря, 212,8 ккал требуется передать среде, чтобы охладить продукты сгорания до начальной температуры метана и воздуха.) Пусть при сгорании смеси из 1 моль метана и 10 моль воздуха образуются 11 моль продуктов сгорания с эффективной молярной теплоемкостью 10 кал/(моль·К). Какова конечная температура смеси, если начальная температура 300 К и процесс горения адиабатический (нет потери тепла в окружающую среду)?

9. Вещество имеет удельную теплоемкость, зависящую от температуры по закону

$$C = a - b/T,$$

где C — удельная теплоемкость, a и b — постоянные и T — температура по Кельвину. Найдите количество теплоты, которое необходимо, чтобы повысить начальную температуру вдвое, выразив его через C , a , b и начальную температуру $T_{\text{нач}}$. (Указание:

количество теплоты определяется интегралом $Q = \int_{T_{\text{нач}}}^{T_{\text{кон}}} C dT$; для

вычисления $\int_{T_{\text{нач}}}^{T_{\text{кон}}} b \frac{dT}{T}$ воспользуйтесь результатами гл. 4.)

10. Алюминий имеет плотность 2,17 г/см³ и удельную теплоемкость 0,215 кал/(г·К). Серебро имеет плотность 10,5 г/см³ и удельную теплоемкость 0,056 кал/(г·К). Пусть 1,375 кг алюминия при температуре 150°C и 1,286 кг серебра при температуре —10°C опустили в термос, содержащий 1 л воды при температуре 50°C. Какова конечная температура в сосуде?



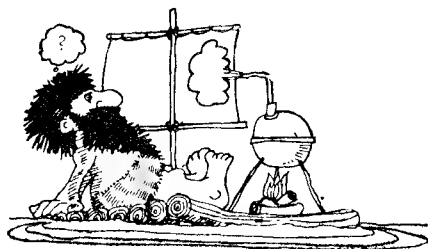
*Эффект большой дал опыт тот,
А вся причина — теплород!*

6 У ИСТОКОВ АНАЛИЗА ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Огромный шаг вперед в понимании процессов взаимного превращения теплоты и работы был сделан в начале XIX в. молодым французским офицером по имени Сади Карно. В результате красивого и притом простого анализа работы идеализированной тепловой машины Сади Карно получил верхний предел коэффициента полезного действия любой реальной тепловой машины. Его выводы легли в основу фундаментального принципа, который теперь называется *вторым началом термодинамики*. Ввиду его важности мы более подробно остановимся на результатах Карно, который внес большой вклад в развитие науки и техники.

ЭТО НЕ ИГРУШКА, ЭТО МАШИНА

Несмотря на путаницу и отвлеченные споры в вопросе о природе теплоты, длившиеся в течение XVIII в., создание и усовершенствование конкретных машин для получения работы с помощью теплоты продолжалось. Единственное, чем люди всегда охотно готовы заниматься, — это поиски способов избавить себя от работы. Устройства, экономящие человеческий труд, давали огромное преимущество в борьбе за освоение сил природы. Если необходимость — мать изобретения, то его отцом, вероятно, надо считать лень. Как бы там ни было, ко времени экспериментов Румфорда с тупым сверлильным инструментом, т. е. в конце XVIII в., паровые машины применялись во всей Европе. Они



*Оба действия равны,
Значит, весла здесь нужны!*

уже десятки лет качали воду из шахт и были готовы двигать поезда и корабли. Чарли не очень заинтересовался бы откачкой воды, но пароход ему бы понравился.

Ясно, что эффективность паровой или аналогичной ей машины в экономии человеческого труда зависит от коэффициента полезного действия, с которым она производит работу за счет теплоты, полученной при сгорании топлива. Если на поддержание огня в топке, рубку дров или добычу угля расходуется больше мускульной энергии, чем экономит машина, то игра, очевидно, не стоит свеч. Поэтому коэффициент полезного действия машин был и остается проблемой номер один. Со времени изобретения Севери первого насоса для шахт в 1698 г. паровая машина была значительно усовершенствована благодаря открытиям и интуитивным находкам таких людей, как Ньюкомен, Папен и Уатт. Но эти улучшения были результатом эмпирического поиска методом проб и ошибок. Искусство проектирования и постройки машин лишь в малой степени опиралось на количественные расчеты. Ответа на вопрос о максимальном количестве работы, которое можно получить, израсходовав кубометр дров или тонну угля, не было, да и сам вопрос в такой форме не ставился. Первым человеком, который успешно попытался разрешить такой вопрос, был молодой офицер французской армии по имени Сади Карно. Он обеспечил свое бессмертие, опубликовав небольшую книгу, озаглавленную «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развить эту силу». Книга была опубликована в 1824 г., за год до открытия Джорджем Стефенсоном в Англии первой пассажирской железной дороги с паровой тягой.

ПОНЯТИЕ ЦИКЛА

Вклад Карно в предмет, который мы теперь называем термодинамикой, состоит в том, что он ввел понятие **циклического процесса** и провел его анализ. Наблюдая действие паровой машины, он понял, что суть происходящих в ней процессов заключается в следующем. Некоторое количество воды попадает в котел, где она превращается в пар. Пар расширяется в цилиндре, двигая поршень. Затем пар выпускается в холодильник, где он снова превращается в жидкую воду (конденсат).

В то время машины были устроены так, что конденсат в дальнейшем не использовался. Однако Карно ясно понимал, что конденсированную воду можно снова вернуть в котел. При этом вода будет проходить полный цикл — ряд процессов, или шагов, в результате которых вода возвратится в начальное состояние. Далее Карно сумел понять важный факт: чтобы паровая машина работала непрерывно, она должна отдавать тепло охлаж-

дающей воде в конденсаторе, а не только *поглощать* тепло от топлива в котле. Иначе говоря, для совершения работы необходима передача теплоты от высокотемпературного источника — огня к низкотемпературному стоку — охлаждающей воде. С точки зрения наших представлений о теплоте как способе взаимодействия, а не как о жидкости, правильнее сказать: *чтобы непрерывно совершать работу, тепловая машина должна взаимодействовать с холодным стоком, а не только с горячим источником*¹⁾.

САДИ КАРНО:

ВЕЛИКИЙ СЫН ЗНАМЕНИТОГО ОТЦА

Никола Леонар Сади Карно родился в 1796 г. Его отец, знаменитый французский генерал Лазар Никола Карно, руководил свержением монархии. После блестящей общественной карьеры, в течение которой он полностью реорганизовал французскую армию, Карно после второй реставрации впал в немилость и последние годы жизни провел в изгнании. Имея инженерное образование, Лазар Карно опубликовал труды по геометрии и механике, а также трактат, посвященный не столь мирному применению инженерного дела — военной фортификации. По-видимому, он увлекался и искусством, поскольку назвал своего сына именем популярного тогда персидского поэта — Сади. (Младший сын был назван Ипполитом — так в греческой мифологии звали сына царицы амазонок.)

В 16 лет Сади Карно поступил в Политехническую школу в Париже, открытую за два года до его рождения. В числе преподавателей и студентов этого заведения были многие очень известные ученые. Лагранж, Лаплас, Фурье, Бертоле, Ампер и Дюлонг были преподавателями. Коши, Кориолис, Пуассон, Гей-Люссак, Пти, Френель, Био, Клапейрон и Пуазейль, как и Сади Карно, были студентами Политехнической школы. Проучившись два года, Сади поступает на службу в инженерный корпус. Вскоре после этого была восстановлена монархия, Лазар Карно был выслан, а Сади вынужден был нести гарнизонную службу. Он добился перевода в генеральный штаб, но почти сразу же вышел в отставку на половинное жалование и переселился

¹⁾ По современной терминологии «источник» теплоты у тепловой машины называется теплоотдатчиком, или нагревателем, а «сток» теплоты — теплоприемником, или холодильником. — Прим. ред.

в Париж, где серьезно занялся изучением физики и экономики.

Сади Карно ознакомился с промышленностью и организацией промышленных предприятий. Он стал специалистом по торговле и промышленности, признанным во всей Европе. После того как отец умер в изгнании в 1823 г., в Париж приехал младший брат Сади, Ипполит, и братья стали жить вместе. На короткое время Сади вернулся в армию, но в 1828 г. окончательно оставил службу и целиком посвятил себя науке. В 1831 г. он заболел скарлатиной, выздоровел, но через год заразился холерой и умер в возрасте 36 лет.

Сади Карно опубликовал только одну работу — трактат «О движущей силе огня», вышедший в 1824 г. Эта работа, вначале почти не замеченная, не была бестселлером, но ее содержание обеспечило Карно признание и известность в истории науки и техники. Каждый студент, изучающий инженерное дело, физику или химию, сталкивается с анализом цикла, носящего имя Карно. Едва ли сейчас найдется человек, на чью жизнь не оказывает влияния наличие тепловых машин, количественный анализ которых впервые провел Сади Карно. (Несмотря на это, его отцу, Лазару Карно, в Британской энциклопедии отведено в три раза больше места!)

В своем анализе Карно приводит аргументы, основанные на теплородной теории теплоты. Он считал, что «падение теплородной субстанции», обусловленное разностью температур, аналогично падению воды с более высокого уровня на низкий. В том и другом случае работа определяется перепадом между «источником» и «стоком» — температур для теплорода и высот для воды. На этом языке количество теплоты (т. е. теплорода), отданное низкотемпературному «стоку», равно количеству теплоты, отобранному от высокотемпературного «источника». Ведь теплород, согласно общепризнанной тогда теории, считался сохраняющейся (т. е. неделимой) субстанцией.

На самом деле, как мы увидим дальше, от модели, в которой теплота рассматривалась как сохраняющаяся субстанция, в конце концов пришлось отказаться. Фактически из заметок Сади Карно, опубликованных после его смерти братом, ясно, что он признавал несостоятельность теплородной теории и что его взгляды на истинную природу теплоты соответствовали современным представлениям. Возможно, он умышленно привел аргументацию, опирающуюся на теорию теплорода, чтобы сделать ее более приемлемой для подавляющего большинства естествоиспытателей и инженеров, которые были убеждены, что теплота

представляет собой сохраняющуюся субстанцию. В результате Карно пришел к некоторым ошибочным заключениям, которые оставались неисправленными в течение нескольких десятилетий. Тем не менее наиболее важные выводы Карно оказались правильными.

Признав, что циклический характер является существенным свойством процесса, при помощи которого машина производит работу, получая теплоту от топки и возвращая его конденсатору, Карно рассмотрел упрощенный идеализированный цикл, в котором рабочим телом является воздух. Таким образом он избежал от усложнений, связанных с изменением фазы, т. е. превращением воды в пар и затем пара опять в воду. Теперь мы проведем шаг за шагом анализ такого идеализированного цикла почти так же, как это сделал Карно.

ЗНАМЕНИТЫЙ ЦИКЛ КАРНО

Прежде чем приступить к подробному анализу цикла Карно, следует отметить некоторые особенности поведения газа, на которых мы еще не останавливались. В гл. 3 мы рассмотрели соотношение между температурой, давлением и объемом газа и нашли, что во многих случаях это соотношение адекватно описывается уравнением $pV = nRT$.

Но до сих пор мы не рассматривали, что происходит с газом при наличии теплообмена или в том случае, когда газ совершает работу. Очевидно, что если мы нагреваем газ (не совершая никакой работы над ним), то температура будет повышаться. Того, кто когда-нибудь накачивал велосипедную шину ручным насосом, не должно удивлять, что сжатие газа вызывает повышение его температуры. Отсюда следует интуитивный вывод: раз при сжатии газ нагревается, то при расширении он должен охлаждаться. Такое охлаждение на самом деле происходит, но с ним не так часто непосредственно приходится сталкиваться. Если вы не наблюдали этого явления, примите на веру, что оно существует. Возможно, вас убедит в этом следующее соображение: когда атмосферный воздух расширяется, поднимаясь на большую высоту, то в результате его охлаждения выпадает дождь или снег.

Конечно, можно уменьшить или увеличить объем газа, сохраняя температуру постоянной. Для этого необходимо только допустить тепловое взаимодействие в процессе сжатия или расширения. Действительно, как было описано в гл. 4, это можно сделать, поместив цилиндр с расширяющимся газом в кипящую воду, — тогда расширение будет происходить изотермически. Хотя газ охлаждается, толкая поршень, он нагревается за счет теплообмена со стенками цилиндра. Мы будем в дальнейшем

много говорить о расширении и сжатии газа при наличии теплового взаимодействия и в его отсутствие. Сейчас нам необходимо лишь знать, что если газ сжимается без теплообмена, т. е. *адиабатически*, то его температура повышается. Если газ расширяется адиабатически, совершая работу, то его температура понижается.

Теперь приступим к обсуждению цикла Карно. Рассмотрим цилиндр с поршнем, движущимся без трения. Пусть в цилиндре содержится один моль газа, например воздуха. Поршень и стенки цилиндра являются идеальными теплоизоляторами. Теплообмен между газом и стенками цилиндра отсутствует. Дно цилиндра должно быть хорошим проводником тепла; пусть в данном идеализированном эксперименте толщина дна столь мала, что его можно считать нематериальным и имеющим нулевую теплоемкость. Цилиндр стоит на массивной плите из материала с хорошей теплопроводностью (например, из меди), имеющей температуру T_1 . Будем считать, что медная плита находится в контакте с некоторым источником теплоты, который поддерживает ее температуру постоянной, независимо от того, сколько теплоты «вытекает» в нее или «вытекает» из нее.

Заметим, что мы до сих пор говорим о потоке теплоты, словно теплота является жидкостью, — теория теплорода с трудом сходит со сцены! Сегодня мы должны говорить, что температура остается постоянной независимо от интенсивности теплового взаимодействия (или количества теплоты) между плитой и цилиндром. Источник теплоты, температура которого остается постоянной независимо от количества теплоты, отобранного у него или переданного ему, обычно называют тепловым **резервуаром** (или термостатом. — *Ред.*). Это понятие является идеализацией, но можно представить себе системы, которые способны отдавать теплоту, оставаясь при постоянной температуре. Например, сосуд с паром, находящимся в равновесии с горячей водой, может отдавать или поглощать теплоту без изменения температуры. Когда теплота отбирается, часть пара переходит в жидкость при той же температуре. Когда теплота поглощается, часть жидкости испаряется. Пока одновременно сосуществуют пар и жидкость, причем давление остается постоянным, температура не будет меняться, несмотря на тепловое взаимодействие. Аналогично смесь льда и воды служит изотермическим резервуаром, который может выделять или поглощать теплоту без изменения температуры¹⁾. Если теплота поглощается, лед тает. Если теплота выделяется, вода замерзает.

¹⁾ Более общим было бы утверждение, что изотермическим (и одновременно изобарическим) тепловым резервуаром, или термостатом, может служить любая двухфазная система, в которой сосуществуют две фазы в процессе фазового перехода. — *Прим. ред.*

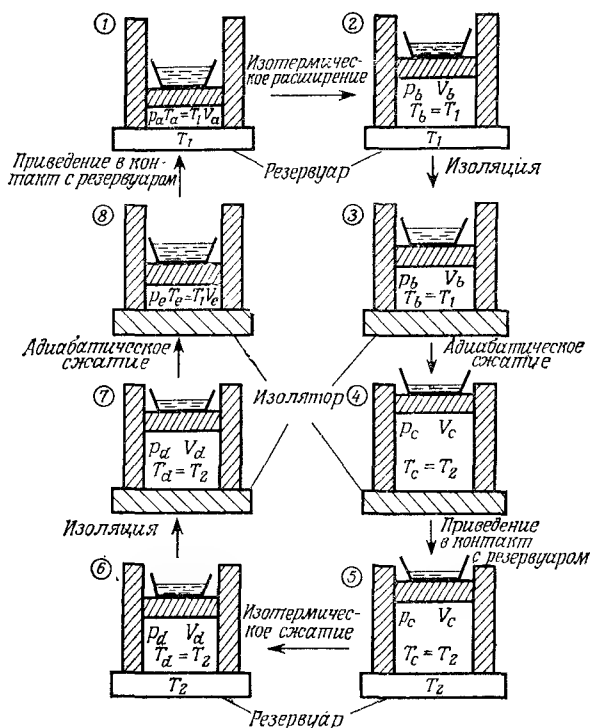


Рис. 6.1. Идеализированный цикл Карно. Обратите внимание, что сила, направленная по движению, всегда на бесконечно малую величину превышает силу сопротивления. Поэтому малейшее уменьшение движущей силы или малейшее увеличение силы сопротивления приводит к изменению направления движения, так что процесс является обратимым.

В верхнем левом углу рис. 6.1 (положение (1)) показан цилиндр с газом, поставленный на резервуар при температуре T_1 . Предположим, что цилиндр находится в таком состоянии достаточно долго, так что весь газ также имеет температуру T_1 ; соответствующие значения давления и объема обозначим p_a и V_a . Вначале поршень был закреплен. Теперь мы освободим его и позволим газу медленно толкать его вверх. В процессе расширения давление уменьшается, так как газ подчиняется уравнению состояния $pV = RT$ ($n = 1$, так как мы взяли один моль газа), а температура остается все время равной T_1 за счет теплообмена с резервуаром. Движение вверх даже при уменьшающемся давлении можно получить, если допустить испарение воды в сосуде, стоящем на поршне. В результате потери массы (а следовательно, и уменьшения силы тяжести) давление газа, необходимое для поддержания поршня, медленно уменьшается. Предпо-

ложим, что сила, с которой поршень действует на газ, всегда на бесконечно малую величину меньше, чем сила, с которой газ действует на поршень. Тогда поршень будет подниматься очень медленно, так что можно пренебречь всеми эффектами, связанными со скоростью. Вследствие хорошего теплового контакта между газом и резервуаром температура газа остается постоянной и равной T_1 .

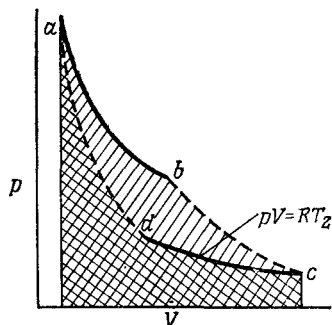
Пусть обратимое изотермическое расширение продолжается до тех пор, пока давление и объем не достигнут значений p_b и V_b (положение (2) на рис. 6.1). Температура T_b равна T_a , т. е. T_1 . Теперь переставим цилиндр на плиту из теплоизолятора (положение (3)). Расширение может продолжаться, но, поскольку газ теперь со всех сторон окружен теплоизолирующей оболочкой, тепловое взаимодействие между ним и средой отсутствует. Расширение протекает адиабатически, и газ охлаждается.

Адиабатическое обратимое расширение продолжается до тех пор, пока температура не станет равной T_2 — температуре холодного резервуара, на который мы собираемся переставить цилиндр. Этому моменту соответствует положение (4) на рис. 6.1. Давление газа равно p_c , объем V_c и температура $T_c = T_2$. Теперь переставим цилиндр на резервуар с температурой T_2 (положение (5)); при этом направление движения поршня изменяется. Увеличим массу поршня или надавим на него, чтобы он начал сжимать газ. Вследствие хорошего теплового контакта между газом и резервуаром температура остается постоянной и равной T_2 .

Обратимое изотермическое сжатие продолжается до момента, которому соответствует положение (6). Теперь газ имеет давление p_d , объем V_d и температуру $T_d = T_2$. В процессе этого изотермического сжатия существует поток теплоты от газа к резервуару. Теперь снова поставим цилиндр на изолятор (положение (7)) и будем адиабатически сжимать газ обратимым образом, пока температура не поднимется до исходного значения T_1 . Давление равно p_e , объем V_e и температура $T_e = T_1$ (положение (8)). Поскольку газ в любой момент подчиняется уравнению состояния $pV = RT$, произведение давления на объем $p_e V_e$ должно быть равно $p_a V_a$.

Выбирая подходящим образом конечные точки разных этапов, можно управлять процессом и добиться, чтобы конечные значения давления и объема, так же как значение температуры, были равны начальным, т. е. $p_e = p_a$, $V_e = V_a$ при $T_e = T_a = T_1$. С другой стороны, если температура газа теперь снова равна T_1 , а p_e и V_e не совпадают с p_a и V_a , то можно расширить или сжать газ изотермически и получить требуемые значения p и V . В результате мы всегда можем вернуть газ точно в исходное состояние. Будем далее предполагать, что мы это сделали.

Рис. 6.2. Цикл Карно на p — V -диаграмме. Площадь, заключенная между кривыми, соответствует суммарной полезной работе, выполненной при обходе цикла по часовой стрелке.



Наше описание идеализированного цикла Карно было довольно длинным. Проще изобразить его на p — V -диаграмме, представленной на рис. 6.2. Цикл начинается в точке a , где газ имеет давление p_a и объем V_a . Расширение при постоянной температуре продолжается вдоль изотермы $T = T_1$ до точки b , где давление и объем равны соответственно p_b и V_b . На этой изотерме по определению находятся все точки, для которых $pV = RT_1$.

В точке b начинается следующий этап — адиабатическое расширение газа. Пока мы не знаем, как связаны p и V при адиабатическом расширении, но знаем, что температура падает. Поэтому адиабатический участок должен иметь больший наклон, чем предыдущий изотермический участок, иначе температура не изменилась бы. Поскольку пока мы не знаем истинного пути, мы изобразили адиабатический участок диаграммы штриховой линией от точки b до точки c , в которой температура достигает значения T_2 .

Дальше начинается третий этап: изотермическое сжатие при постоянной температуре вдоль сплошной кривой от точки c до d . В точке d начинается заключительный четвертый этап — адиабатическое сжатие вдоль штриховой линии до точки a . Если бы мы выбрали неправильные значения p_a и V_a , адиабатическое сжатие привело бы нас назад на изотерму T_1 , но в другую точку, не совпадающую с a . Как мы уже говорили, этот промах не вызвал бы больших затруднений. Мы могли бы двигаться вдоль изотермы при постоянной температуре T_1 , сжимая или расширяя газ, пока не вернулись бы в точку a . Можно даже просто выбрать ту точку, в которую мы попали, в качестве нового начального условия. Мы всегда сможем вернуться в эту же точку, в точности повторив все шаги, сделанные в первый раз. Важно вернуться точно в ту же точку, с которой начинался процесс. Газ тогда будет проходить полный замкнутый цикл.

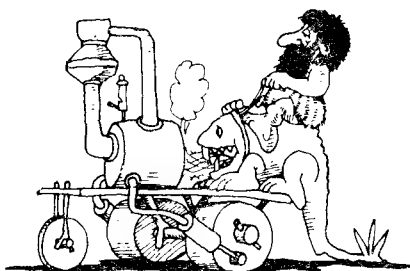
Теперь оценим суммарный результат рассмотренного циклического процесса. На этапах расширения газ производил

работу; на этапах сжатия совершалась работа над газом. Какая работа больше? Ответ легко получить, взглянув на рис. 6.2. В гл. 4 мы узнали, что совершенная работа численно равна площади под любой кривой, представляющей ход процесса на p — V -диаграмме, т. е. площади между кривой и осью V (осью абсцисс). Таким образом, на рис. 6.2 площадь под участками ab и bc от точки a до точки c представляет работу, выполненную системой в процессе расширения. Эта площадь заштрихована сплошными косыми линиями. В процессе сжатия вдоль пути cda совершается работа над системой, численно равная площади под нижней кривой. Она заштрихована линиями другого наклона. Ясно, что разность между полной работой, выполненной *системой*, и полной работой, выполненной *средой над системой*, равна результирующему количеству работы, выполненной системой за полный цикл. Эта разность численно равна площади, ограниченной замкнутой кривой, состоящей из участков ab , bc , cd и da . Отношение результирующей работы к количеству теплоты, поглощенному в процессе изотермического расширения, называется **коэффициентом полезного действия (КПД)** цикла.

Каждый шаг цикла $abcd$, представленного на нашем рисунке, был *обратимым*. Бесконечно малое увеличение внешней силы, действующей со стороны поршня и противодействующей расширению, привело бы к замене расширения сжатием, т. е. не система совершала бы работу над средой, а среда совершала бы работу над системой. Точно так же бесконечно малое уменьшение внешней силы в процессе сжатия привело бы к замене сжатия на расширение. Иначе говоря, мы можем также легко заставить систему совершать цикл против часовой стрелки, т. е. по пути $adcba$. Тогда площадь под кривой adc будет представлять работу, выполненную системой в процессе расширения, а площадь под кривой cba — работу, выполненную над системой в процессе сжатия. Площадь же внутри замкнутой кривой будет равна результирующей работе, выполненной *над* системой.

Если вы остановитесь и немного подумаете об этом, проведя некоторые расчеты для разных случаев, то ясно поймете, что площадь, ограниченная любой замкнутой кривой в координатах pV , равна результирующей величине работы, совершенной системой или средой в течение всего цикла. Если система проходит цикл по часовой стрелке, то эта площадь равна работе, выполненной *системой над средой*. Если система проходит цикл против часовой стрелки, то площадь представляет работу, совершенную *средой над системой*. Этот вывод справедлив для любого вещества — твердого, жидкого или газообразного, — какому бы уравнению состояния оно ни подчинялось. Конечно, объем твердого тела и жидкости очень мало меняется с изменением давления. Поэтому площадь, заключенная между кривыми, соответ-

*Котел змей грест жарким ртом,
А землю пашет он хвостом!*



ствующими любым разумным значениям изменения давления, будет очень мала. Короче говоря, такие системы не могут совершать много работы.

Следует отметить и другое обстоятельство, связанное с обратимостью цикла. Как мы убедились, система, совершающая цикл по часовой стрелке, поглощает тепло от высокотемпературного резервуара при температуре T_1 в процессе изотермического расширения от точки a до точки b . Затем она отдает тепло низкотемпературному резервуару при температуре T_2 в процессе изотермического сжатия от c до d . Когда процесс совершается против часовой стрелки, справедливо обратное. В течение изотермического расширения dc теплота поглощается от низкотемпературного резервуара с температурой T_2 . В процессе изотермического сжатия ba теплота будет отдаваться высокотемпературному резервуару с температурой T_1 .

Итак, результат цикла, проходящего по часовой стрелке, заключается в поглощении теплоты от высокотемпературного

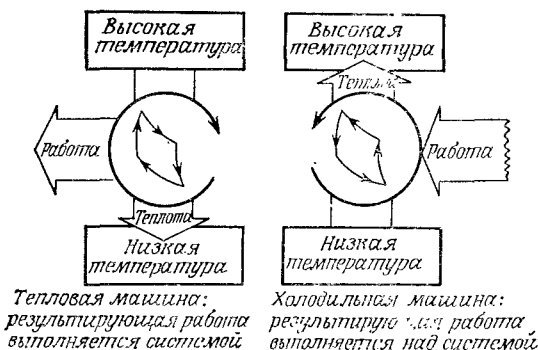


Рис. 6.3. Знаки количества теплоты и работы зависят от последовательности этапов цикла. При движении по часовой стрелке в течение цикла совершается работа, а теплота переходит от высокотемпературного резервуара к низкотемпературному. При движении против часовой стрелки в течение цикла потребляется работа за счет среды; при этом теплота переходит в противоположном направлении: от низкотемпературного резервуара к высокотемпературному.

резервуара, отдаче теплоты низкотемпературному резервуару и совершении работы над средой. В случае цикла, происходящего против часовой стрелки, теплота поглощается от низкотемпературного резервуара и отдается высокотемпературному резервуару, а результирующая работа совершается средой над системой. Если в результате цикла теплота передается от высокотемпературного резервуара (нагревателя) к низкотемпературному резервуару (холодильнику) с выполнением работы (цикл проходит по часовой стрелке), мы говорим, что система является *тепловой машиной*. Когда цикл совершается против часовой стрелки, теплота передается от низкотемпературного резервуара к высокотемпературному резервуару и мы называем систему *холодильной машиной (или тепловым насосом)* (рис. 6.3).

СЛЕДСТВИЯ ВЗАИМОСВЯЗИ ПРОЦЕССОВ В ЦИКЛЕ КАРНО

Прежде всего — небольшое историческое замечание. В честь вклада Карно в термодинамику любой циклический процесс, состоящий из двух адиабатических и двух изотермических процессов, называется теперь *циклом Карно*. Как мы увидим дальше, существует очень много различных циклов. Некоторые из них носят имена тех, кто впервые изучил или использовал их: Рэнкина, Отто, Дизеля, Эриксона, Стирлинга, Брайтона. Любой из этих циклов мог бы вызвать у Чарли головокружение. Но самый известный и исторически значительный из всех — это цикл, придуманный и проанализированный Сади Карно.

Очень важен вывод Карно о том, что величина работы, которая может быть выполнена в цикле, зависит непосредственно от разности температур между высокотемпературным нагревателем и низкотемпературным холодильником. Это легко показать качественно. На рис. 6.4, *a* для одного моля газа изображен цикл Карно, в котором высокотемпературное расширение между точками *a* и *b* происходит при $T_1 = 746$ К. Сжатие между *c* и *d* происходит при 373 К, в точке кипения воды при нормальных условиях. На рис. 6.4, *б* высокотемпературное расширение происходит также при $T_1 = 746$ К, а сжатие — при температуре заморозки воды 273 К. Ясно, что совершенная результирующая работа, равная площади между кривыми, больше в случае, когда температура сжатия ниже. Очевидно, что, чем дальше друг от друга расположены изотермы, тем больше площадь, заключенная внутри замкнутой кривой, представляющей полный цикл. (Мы предполагаем, конечно, что изменение объема остается одним и тем же.) Итак, чем больше разность температур между нагревателем и холодильником, тем больше работы может быть получено в расчете на каждую единицу количества теплоты,

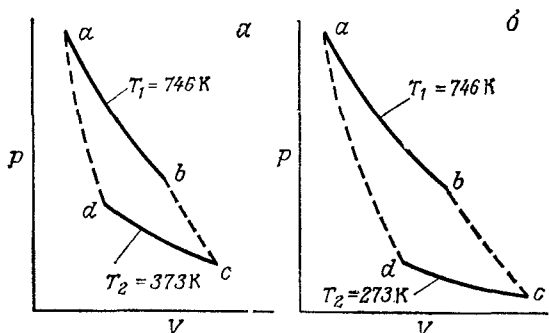


Рис. 6.4. Роль разности температур. Чем выше разность температур $T_2 - T_1$ между резервуарами, тем больше площадь, заключенная между кривыми, и, следовательно, работа и КПД. Точнее говоря, КПД равен $1 - T_2/T_1$ и растет при увеличении отношения T_1/T_2 .

поглощенной при высокой температуре. Иначе говоря, коэффициент полезного действия (КПД) машины прямо пропорционален разности температур, при которых теплота поглощается и отдается.

Если изобразить кривые на диаграммах более точно, то можно измерить площадь, заключенную между ними. Тогда с помощью правильного масштабного множителя мы могли бы определить фактическую величину совершенной работы. С другой стороны, зная правильные выражения для работы через давление, объем и температуру, мы можем вычислить произведенную работу, подставив конкретные значения переменных. Действительно, как мы показали в гл. 4, работу, совершенную идеальным газом (или над ним) в процессе изотермического расширения (или сжатия), можно вычислить по формуле

$$W = nRT \ln(V_{\text{кон}}/V_{\text{нач}}),$$

где W — работа, R — универсальная газовая постоянная в уравнении состояния идеального газа $pV = nRT$, T — абсолютная температура, $V_{\text{нач}}$ и $V_{\text{кон}}$ — начальный и конечный объемы, n — число молей газа и $\ln$ — символ, обозначающий натуральный логарифм. (Напомним, что если $\ln(V_{\text{кон}}/V_{\text{нач}}) = x$, то $V_{\text{кон}}/V_{\text{нач}} = e^x$, где $e = 2,71828 \dots$) С помощью этого выражения можно вычислить работу, совершенную в процессе взаимодействия между системой и средой в течение двух изотермических этапов цикла. Пока мы не знаем, как определить работу, совершенную в процессе адиабатического расширения или сжатия. Карно также не знал этого, поэтому он не мог вычислить полную работу, совершенную в течение всего цикла. Несмотря на это, он пришел к самому важному выводу, который мы можем также

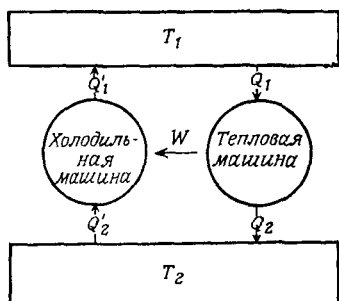


Рис. 6.5. Из ничего и не получится ничего. Идеальная тепловая машина Карно приводит в действие идеальную холодильную машину Карно (тепловой насос), и вся система в результате не производит и не потребляет работы и не осуществляет передачи теплоты.

получить, применяя способ рассуждения, очень популярный в термодинамике.

На основании изложенных выше рассуждений мы можем представить себе устройство, изображенное на рис. 6.5. Кружок справа изображает тепловую машину Карно, работающую между двумя резервуарами: высокотемпературным (T_1) и низкотемпературным (T_2). Теплота «протекает» через тепловую машину, которая совершает работу, используемую далее для приведения в действие холодильной машины Карно, изображенную левым кружком. Так как тепловая и холодильная машина отличаются друг от друга только направлением обхода цикла, соответствующие величины теплоты и работы равны по модулю, хотя противоположны по знаку. Таким образом, работа W , совершенная тепловой машиной, в точности равна по величине работе, потребленной холодильной машиной. Точно так же количество теплоты Q_1 , переданное от резервуара T_1 тепловой машине, точно равно по величине, но противоположно по знаку количеству теплоты Q'_1 , переданной в противоположном направлении от холодильной машины резервуару T_1 . Аналогично Q_2 равняется Q'_2 . В результате выполнения обоих циклов тепловой и холодильной машинами ничего не происходит. Точнее, не совершается никакой суммарной работы, а также нет никакого прироста или потери теплоты в любом из резервуаров.

Теперь заменим машину Карно другой машиной X , которая работает по другому циклу, но связана с теми же резервуарами T_1 и T_2 , т. е. любая поглощаемая теплота поступает из резервуара T_1 и любая отдаваемая теплота идет в резервуар T_2 . Предположим, что машина X имеет больший КПД, чем машина Карно. Это означает, что при том же самом количестве теплоты, поглощенном при T_1 , машина X будет производить больше работы, чем машина Карно. Поэтому она может приводить в действие холодильную машину Карно, которая возвращает всю теплоту в резервуар T_1 , и при этом некоторая часть работы будет оставаться неиспользованной. В результате такое устройство бу-

дет непрерывно производить работу, не поглощая никакой теплоты из высокотемпературного резервуара! Избыток работы можно использовать для приведения в действие другой холодильной машины, передающей тепло от T_2 к T_1 . Единственным конечным результатом действия всей системы была бы непрерывная передача теплоты от низкотемпературного резервуара к высокотемпературному. Карно заключил, что «восходящий» поток теплоты противоречит природе и поэтому невозможен. (Чарли мог бы сказать ему об этом.) Поэтому Карно пришел к выводу, что никакой цикл в тепловой машине не может иметь больший КПД, чем описанный им цикл, получивший название «цикла Карно»¹⁾.

С помощью аналогичных рассуждений можно показать, что никакое рабочее тело в тепловой или холодильной машине Карно не может давать выигрыш в КПД по сравнению с любым другим рабочим веществом. Если допустить противное, то мы снова придем к тому же неприемлемому результату: к непрерывному совершению работы или к самопроизвольному потоку теплоты от тела с низкой температурой к телу с высокой температурой. Следовательно, любое рабочее тело должно давать один и тот же КПД. Это естественное следствие вывода Карно лежит в основе сделанного позже утверждения Кельвина о том, что температурную шкалу можно определить независимо от природы термометрического вещества. Поскольку все рабочие тела работают одинаково эффективно в машине Карно и поскольку ее КПД определяется только разностью температур между нагревателем и холодильником, величина этого КПД может измерять разность температур между двумя резервуарами. Полная аргументация несколько более сложна (мы обсудим ее в гл. 10), но интуитивно должно быть ясно, что температурная шкала, определенная через КПД идеальной тепловой машины, не зависящий от ее рабочего тела, будет совпадать со шкалой идеального газового термометра.

ТЕПЛОВЫЕ МАШИНЫ И ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Здесь уместно сделать историческое отступление. Утверждение Карно о том, что ни при каком сочетании циклически работающих машин и ни при каком выборе рабочего тела

¹⁾ В приведенном рассуждении существенно лишь то, что цикл Карно является обратимым. Поэтому вывод правильнее сформулировать так: КПД любого цикла не может быть больше КПД обратимого цикла, проводимого между двумя резервуарами с теми же температурами. Отсюда следует также, что КПД любого обратимого цикла совпадает с КПД цикла Карно и зависит только от температуры T_1 и T_2 . То, что цикл Карно состоит из двух изотерм и двух адиабат, упрощает вычисление КПД. — *Прим. перев.*

нельзя добиться самопроизвольного перехода теплоты от тела с низкой температурой к телу с высокой температурой, является по существу первой формулировкой *второго начала термодинамики*. Ему эквивалентны следующие утверждения: 1) никакая тепловая машина не может иметь КПД, превышающий КПД цикла Карно; 2) никакая машина не может производить работу без отдачи теплоты низкотемпературному резервуару. Заметим, что эти утверждения нельзя вывести из какого-либо более общего принципа. Скорее они отражают общую закономерность природы реального мира, выведенную из опыта. Они представляют собой аксиомы, которые вполне обоснованно следует отнести к фундаментальным законам.

Интересно, что второе начало термодинамики было сформулировано раньше, чем другой эмпирический закон, который теперь называется *первым началом термодинамики*. Справедливости ради следует, однако, отметить, что общность так называемого принципа Карно, имеющего силу закона, и все его следствия не были правильно оценены и полностью признаны до тех пор, пока не была понята идея сохранения энергии, лежащая в основе первого начала. Патентные бюро всего мира не отказывались наотрез рассматривать изобретения, нарушающие второе начало (т. е. вечные двигатели второго рода, превращающие теплоту в работу без отдачи теплоты низкотемпературному резервуару), еще долгое время после того, как они перестали рассматривать изобретения, нарушающие первое начало (т. е. вечные двигатели первого рода, непрерывно совершающие работу вообще без участия теплового взаимодействия). Таким образом, первое начало первым нашло всеобщее признание.

Подобный анахронизм имеет место и в отношении нулевого начала. Как мы уже говорили, этот принцип утверждает существование функции состояния, называемой температурой: он постулирует, что если каждое из двух тел находится в тепловом равновесии с третьим, то они будут в равновесии и друг с другом. Указанное предположение лежит в основе операционного определения температуры, однако этого не замечали в течение почти 100 лет, после того как Карно сделал свои выводы, и в течение 50 лет, после того как Джоуль, Кельвин и Клаузиус сформулировали первое начало. Ясно, однако, что представления о температуре и подразумеваемая неявно возможность ее измерения были использованы в работе Карно. Следовательно, нулевое начало является необходимой логической предпосылкой второго и, как мы увидим, первого начал. Поэтому оно и называется нулевым, несмотря на то, что появилось позже первого и второго начал.

ПРИМЕР

Рассмотрим машину, работающую по идеальному циклу Карно, показанному на рис. 6.2. Предположим, что работа, выполненная в процессе адиабатического расширения bc , равна по величине работе, необходимой для адиабатического сжатия da . Положим, что $V_b/V_a = V_c/V_d = 2$, количество газа в цилиндре равно 1 кмоль и температура нагревателя T_1 равна 746 К. Нужно вычислить отношение полезной работы, полученной при $T_2 = 273$ К, к полезной работе при температуре $T_2 = 373$ К.

1. Полезная работа, совершенная за один цикл, равна (мы считаем $W_{bc} = -W_{da}$)

$$W_{abcd} = W_{ab} + W_{bc} + W_{cd} + W_{da} = W_{ab} + W_{cd}.$$

2. При изотермическом расширении или сжатии 1 моль идеального газа $W = RT \ln(V_{\text{кон}}/V_{\text{нач}})$. Поэтому

$$W_{ab} = RT_1 \ln(V_b/V_a) = RT_1 \ln 2,$$

$$W_{cd} = RT_2 \ln(V_d/V_c) = RT_2 \ln(1/2) = -RT_2 \ln 2,$$

$$W_{abcd} = W_{ab} + W_{cd} = (RT_1 - RT_2) \ln 2.$$

3. При $T_2 = 273$ К имеем

$$W_{abcd} = (746 - 273) R \ln 2 = 473 R \ln 2;$$

при $T_2 = 373$ К имеем

$$W_{abcd} = (746 - 373) R \ln 2 = 373 R \ln 2;$$

следовательно,

$$W_{273\text{ К}}/W_{373\text{ К}} = 473 R \ln 2 / 373 R \ln 2 = 1,27.$$

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. *Циклическим процессом* называется любое изменение параметров системы, в результате которого система возвращается в исходное состояние — к первоначальным значениям своих параметров.

2. *Обратимый* циклический процесс — это циклический процесс, в котором отсутствует механическое трение, противоположно направленные механические силы отличаются на бесконечно малую величину и все тепловые взаимодействия происходят при бесконечно малой разности температур между системой и средой.

3. Чтобы производить работу, любая *тепловая машина*, действующая непрерывным образом с повторением цикла, должна отдавать теплоту при низкой температуре и поглощать теплоту

при более высокой температуре. Если в результате обратимого циклического процесса работа потребляется, то теплота должна поглощаться при более низкой температуре и отдаваться при более высокой.

4. *Цикл Карно* представляет собой последовательность изотермического расширения, адиабатического расширения, изотермического сжатия и адиабатического сжатия.

5. Если последовательность шагов в любом цикле соответствует на $p - V$ -диаграмме движению по часовой стрелке, то теплота поглощается при более высокой температуре, отдается при более низкой температуре и в результате производится работа. Если процесс протекает против часовой стрелки, то теплота отдается при более высокой температуре, поглощается при более низкой и работа потребляется от внешнего источника.

6. *Коэффициент полезного действия (КПД)* тепловой машины определяется отношением совершаемой работы (полезный результат) к теплоте, поглощенной от высокотемпературного источника (затраты).

7. Ни одна тепловая машина не может иметь больший КПД, чем обратимая машина Карно.

8. Все обратимые тепловые машины имеют один и тот же КПД независимо от используемого цикла и рабочего тела.

9. Утверждения 7 и 8 являются эквивалентными формулировками общего принципа, называемого *вторым началом термодинамики*.

УПРАЖНЕНИЯ

1. 1 кмоль идеального газа находится при давлении 1 атм и температуре 300 К. Его объем увеличивается втрое при постоянном давлении 1 атм. Затем газ расширяется при постоянной температуре и увеличивает свой исходный (при $T = 300$ К и $p = 1$ атм) объем в 30 раз.

- Изобразите процесс на $p - V$ -диаграмме.
- Какова конечная температура газа?
- Каково конечное давление?
- На каком этапе газ совершает больше работы?

2. 1 кмоль идеального газа с начальными значениями температуры T_0 , давления p_0 и объема V_0 проходит следующий цикл: 1) плотность уменьшается вдвое при постоянной температуре; 2) температура уменьшается вдвое при постоянном объеме; 3) объем уменьшается вдвое при постоянном давлении; 4) газ возвращается в начальное состояние вдоль прямой линии в плоскости $p - V$.

а) Изобразите цикл на $p - V$ -, $T - V$ - и $T - p$ -диаграммах.

б) Определите количество работы, совершенной на каждом этапе, выразив его через R и T_0 (вспомните, что $pV = RT$).

3. Идеальный газ совершает цикл Карно, в котором изотермическое расширение происходит при 600 К, а изотермическое сжатие — при 300 К. При какой температуре должно происходить расширение, чтобы совершаемая за цикл работа удвоилась? Считайте, что изменения объема и температура сжатия (равная температуре холодильника) остаются прежними, а результирующая адиабатическая работа в обоих случаях равна нулю.

4. Холодильная машина Карно с идеальным газом в качестве рабочего тела отбирает теплоту из области при температуре 7°C и отдает его при 27°C . Насколько больше работы потребуется, если в холодной области поддерживать температуру — 13°C ?

5. Рассмотрим цикл Карно, в котором температура холодильника равна T_0 , а нагревателя $4 T_0$. Будем считать, что суммарная адиабатическая работа равна нулю. Покажите, что полная работа цикла одна и та же для уравнений состояния $p(V - b) = RT$ и $pV = RT$. (Указание: если b — постоянная, то $d(V - b) = dV$.)

6. 1 моль идеального газа совершает следующий циклический процесс: 1) изотермическое расширение от V_1 до V_2 ; 2) расширение при постоянном давлении от V_2 до V_3 ; 3) изотермическое сжатие от V_3 до V_4 ; 4) сжатие при постоянном давлении от V_4 до V_1 . Пусть $V_2 = 2V_1$ и $V_3 = 3V_1$.

а) Изобразите процесс на $p - V$ -диаграмме.

б) Определите T_3 и V_4 через начальные значения параметров.

в) В течение каких этапов цикла теплота поглощается газом?

г) Как система ведет себя при прохождении описанного цикла: как тепловая машина или как холодильная? Объясните ответ.

д) Выразите результирующую работу всего цикла через R и соответствующие начальные значения параметров.

7. Пусть в тепловой и холодильной машинах Карно в качестве рабочего тела используется 1 моль идеального газа. Тепловая машина поглощает теплоту при 900 К и отдает ее при 300 К. В процессе высокотемпературного расширения объем удваивается, в процессе низкотемпературного сжатия он уменьшается вдвое. Холодильная машина поглощает теплоту при 300 К. Объем газа в ней увеличивается в три раза при расширении и уменьшается в три раза при сжатии. За один полный цикл тепловая машина производит как раз столько работы, чтобы привести в действие холодильную машину на один полный цикл.

- а) Нарисуйте каждый цикл на p — V -диаграмме.
- б) При какой температуре холодильная машина отводит теплоту?



*Должно быть, фокус видит он
Или рассудок помрачен.*

7. ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ ТЕПЛОТЫ И РАБОТЫ И ИХ СВЯЗЬ С ЭНЕРГИЕЙ

Примерно через миллион лет после того, как Чарли трением палочек друг о друга нагрел их, стало выясняться точное соотношение между теплотой и работой. Чтобы превратить учение о теплоте в настоящую количественную науку, история выбрала сына пивовара.

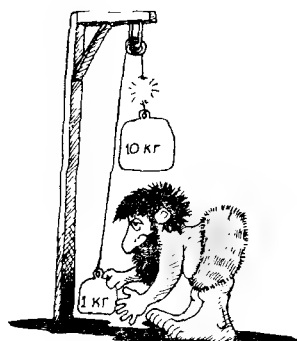
В этой главе мы узнаем, как его тщательные эксперименты по установлению эквивалентности теплоты и работы привели к формулировке первого начала термодинамики.

СМЕНА ДЕКОРАЦИЙ:

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПИВОВАРЕНИЯ

Через 4 года после смерти графа Румфорда и через 20 лет после его знаменитого эксперимента со сверлением пушечного ствола, в декабре 1818 г. в маленьком английском городке Салфорде близ Манчестера родился Джеймс Прескотт Джоуль. Хотя трудно представить себе более противоположные по характеру личности, чем Румфорд и Джоуль, именно Джоуль в гораздо большей степени способствовал смерти теории теплорода. Недостаточная увлеченность Джоуля вполне компенсировалась точностью его измерений. Действительно, именно скрупулезная точность сделала столь убедительными его эксперименты и те выводы, к которым они приводят.

Отец Джоуля владел большим пивоваренным заводом. Здесь были машинный цех и другие благоприятные для работы Джоуля условия, что во многом способствовало исследованиям, которые стали краеугольным камнем современной термодинамики. Из-за травмы спины, полученной при рождении, Джоуль всю жизнь был на положении инвалида и обучался дома. Среди его домашних учителей был Джон Дальтон, основоположник атомной теории. (После перевода из Манчестера в 1799 году Нового колледжа, где он преподавал математику и философию, Дальтон стал школьным и частным учителем математики и химии.)



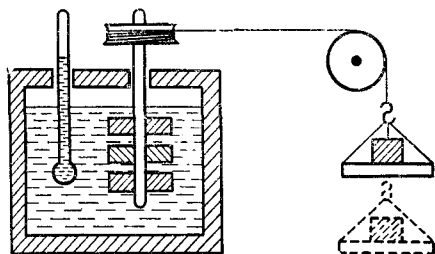
*Груз совершит работу и тяжкий, тяжкий
грех —
Сей череп гениальный расколет, как орех.*

В отличие от Дальтона, который был плохим экспериментатором, Джоуль с самого начала был убежден в важном значении точности эксперимента. Его привычку к количественным измерениям (которую Чарли не понял бы!) характеризует тот факт, что он взял с собой термометр во Французские Альпы, где проводил медовый месяц. Он хотел измерить изменение температуры воды, низвергающейся в водопаде! Почему его интересовало изменение температуры воды при ее падении с большой высоты, станет понятно, когда мы рассмотрим работу Джоуля.

После открытий Майкла Фарадея в физике середины XIX в. преобладал интерес к теории и экспериментам в области электромагнитных явлений. Поэтому не удивительно, что первые опыты Джоуля были связаны с тепловыми эффектами, вызванными прохождением электрического тока от гальванических элементов, и с химическими реакциями в этих элементах. В ходе этой работы Джоуль установил соотношение, которое сегодня носит его имя. **Закон Джоуля** (точнее, Джоуля — Ленца. — *Ред.*) утверждает, что количество теплоты, выделяющееся при прохождении тока I по проводнику с сопротивлением R , равно $I^2 R$. (Правильнее сказать не «количество теплоты, выделяющееся при прохождении тока», а «количество теплоты, которое должно быть передано от проводника окружающей среде, чтобы его температура осталась постоянной».)

Затем Джоуль начал заниматься исследованием соотношения между механической работой и теплотой. В работе 1843 г. описан оригинальный опыт, в котором использован генератор, действующий за счет опускания груза с помощью системы блоков. Полученный от генератора ток пропусклся через сопротивление, погруженное в воду. Сравнивая повышение температуры воды с механической работой, выполненной опускающимися грузами, Джоуль определил, что 1 британская тепловая единица (б. т. е.) эквивалентна 838 фунт-сила-фут работы. Интересно, что в этом опыте участвовал электрический ток (дань

Рис. 7.1. Перемешивание приводит к нагреванию (а нагревание способствует перемешиванию — посредством естественной конвекции). Схематическое изображение знаменитого эксперимента Джоуля.



влиянию Фарадея). В статье, где описан опыт, имеется сноска, в которой говорится, что более прямой метод нагревания воды пропусканием ее через тонкие трубки дает для 1 б. т. е. значение 770 фунт-сила-фут (1 фунт-сила-фут равен около 1,3 Дж, тогда как 1 б. т. е. $\approx 10^3$ Дж. — *Ред.*).

В 1845 г. Джоуль сообщил, что результаты измерений количества теплоты, выделяющегося при сжатии воздуха и поглощающегося при расширении против атмосферного давления, дают значение эквивалента 1 б. т. е., равное 798 фунт-сила-фут. При этом Джоуль экспериментально показал, что при свободном расширении сжатого газа без выполнения работы никакого изменения температуры не происходит. Затем Джоуль выполнил свой самый знаменитый опыт, в котором опускающийся груз вращал лопатку, погруженную в различные жидкости, в том числе в воду, ртуть и спермацетовое масло (рис. 7.1). Перемешивание вызывает увеличение температуры, которое Джоуль измерял термометром, имеющим точность около $1/200^\circ\text{F}$. Эти измерения дали для 1 б. т. е. значение 782 фунт-сила-фут. Через несколько лет он заново определил механический эквивалент теплоты, измеряя повышение температуры воды при прохождении тока через сопротивление. Результаты настолько отличались от предыдущих, что в 1850 г. Джоуль повторил опыт с грузами и лопаткой с огромной точностью и определил, что 1 б. т. е. эквивалентна 772,5 фунт-сила-фут. Таким образом, он смог показать, что эталон сопротивления, принятый Британской ассоциацией (на котором был основан его эксперимент с нагреванием воды посредством пропускания электрического тока) был неправильным!

После экспериментов Джоуля ряд исследователей провели несколько очень тщательных измерений механического эквивалента теплоты; в частности, одно из последних измерений выполнили в 1939 г. Осборн, Стинсон и Джиннинг в Национальном бюро стандартов. Принятое в результате значение, выраженное в единицах работы, названных теперь в честь Джоуля, равно 4,1858 джоуль на одну 15-градусную калорию. Если пересчитать последнее значение механического эквивалента теп-

лоты, полученное Джоулем, а именно 772,5 фунт-сила-фут/б. т. е., то получится 4,155 Дж/кал — число, отличающееся от наилучшего современного экспериментального значения менее чем на 1%! Таким образом, столетний опыт усовершенствования техники измерений смог улучшить результат Джоуля менее чем на одну сотую!

Не так давно между этими исторически независимыми единицами соглашением установлена однозначная связь. Принято, что новая международная паровая табличная калория точно равна (3600/860) Дж. С точностью до пяти значащих цифр это отношение равно 4,1860 Дж/кал. Установлено также, что 1 б. т. е. точно равна 778,28 фунт-сила-фут. Определение калории через джоуль отражает окончательное признание эквивалентности работы и теплоты. Такое определение введено с практической целью, так как оно устраняет экспериментальные неточности из соотношения между единицами, каждая из которых широко используется для описания экспериментальных данных. (Аналогичная унификация достигнута после *определения* дюйма, который положили точно равным 2,54 см.)

Можно спросить, почему работа Джоуля занимает такое важное место в истории развития науки о тепловых явлениях? В конце концов, опыт с перемешиванием воды, масла или ртути не может поразить наше воображение. Действительно, Джоуль просто повторил опыты Румфорда по сверлению пушечного ствола, проявив при этом намного меньше интуиции. Суть в том, что работа Джоуля была выполнена столь тщательно и с такой точностью, что его результаты были приняты почти без возражений. Для получения окончательных результатов Джоулю потребовалось довольно много времени, но, поскольку его опыты были столь убедительны, основанные на них выводы оказались в ореоле непогрешимости.

Работа Джоуля привела в итоге к формулировке первого начала термодинамики, которое определяет величину, называемую *энергией*, и утверждает, что она всегда сохраняется. Связь между опытами Джоуля и этим важным принципом станет более ясной по мере дальнейшего изложения. Джоуль сам первым сделал некоторые выводы из своих экспериментов и сформулировал принцип сохранения энергии уже в 1845 г. Но первая ясная формулировка первого начала обычно приписывается Рудольфу Клаузиусу и Уильяму Томсону (лорду Кельвину), которые почти одновременно с Джоулем, в 1850—1851 гг., оценили важность количественной эквивалентности теплоты и работы, установленной Джоулем. До тех пор пока Клаузиус и Томсон не поставили все на свои места, казалось, что может быть прав либо Карно, либо Джоуль, но никак не оба одновременно. Эта дилемма была разрешена, когда стало понятно, что существуют

два независимых принципа: первое и второе начала термодинамики.

Согласно первому началу, установленному опытами Джоуля, количество теплоты, отдаваемое низкотемпературному резервуару в цикле Карно, должно быть меньше количества теплоты, поглощенного от высокотемпературного резервуара. Разность между поглощенным и отданным количеством теплоты должна равняться произведенной работе. Второе начало, сформулированное на основе анализа цикла Карно, утверждает только, что *некоторое* количество теплоты обязательно должно отдаваться низкотемпературному резервуару. Это требование не следует из первого начала. Второе начало ничего не говорит о количестве отданной теплоты. В действительности анализ Карно в рамках теории теплорода предполагает, что количество теплоты, отданное холодильнику, равно количеству теплоты, поглощенному от нагревателя.

Вы вместе с Чарли могли бы подумать, что требование отдачи некоторого количества теплоты не столь уж важно, но оно имеет огромное практическое значение. Например, океаны можно рассматривать как фактически неограниченные источники теплоты. Охлаждение одной кубической мили воды на 1°C могло бы дать всю энергию, потребляемую Соединенными Штатами за 24 часа. В океанах содержатся миллионы кубических миль воды. Более того, Солнце греет эту воду с такой скоростью, что каждые 10 квадратных миль поверхности океана получают за единицу времени столько энергии, сколько расходуют США. Беда в том, что если мы извлекаем теплоту из океана, чтобы привести в действие тепловую машину, то часть этой теплоты необходимо сбросить куда-то при более низкой температуре. Действительно, согласно анализу Карно, чтобы производилось заметное количество работы, сброс теплоты должен осуществляться при температуре, которая существенно ниже температуры нагревателя. Вопрос в том, где найти такой холодильник. Один из возможных ответов — на дне океана. Существует ряд серьезных проектов использования разности температур поверхностного и придонного слоев воды, которая в некоторых местах достигает 30 К. Испытание такой станции небольшого масштаба в 1980 г. около побережья Гавайи было весьма успешным.

Анализ Карно показал также, что КПД зависит от разности температур нагревателя и холодильника и что максимальный КПД не зависит от рабочего тела и особенностей конкретного цикла. Иными словами, КПД не определяется первым началом, требующим только, чтобы отданное тепло было меньше поглощенного. Мы рассмотрим более подробно связь между двумя началами в следующей главе, где вернемся к кажущемуся противоречию между выводами Джоуля и Карно. Сейчас же мы

рассмотрим эмпирические предпосылки, которые привели к появлению первого начала.

Обратимся к опытам Джоуля. Попросту говоря, они показали, что данное изменение в системе может наступить в результате как теплового взаимодействия, так и совершения работы. Температура воды в сосуде будет повышаться и когда ее перемешивают, и когда сосуд ставят на горячую плиту. Газ можно нагреть, совершая над ним работу сжатия или приводя его в контакт с горячим телом. Этот аспект работы Джоуля вряд ли можно назвать новым. Как мы уже говорили, Чарли хорошо знал, что палочку можно нагреть либо трением (т. е. с помощью работы), либо положив ее вблизи огня (т. е. с помощью теплоты).

Джоуль добавил к этим фактам точное количественное соотношение. Своими опытами он доказал, что при любом изменении в системе отношение необходимой величины работы к необходимому количеству теплоты, которые вызывают одно и то же изменение, всегда одинаково и составляет 778 фунт-сила-фут/б.т.е., или 4,186 Дж/кал. Точнее говоря, он показал, что это отношение остается постоянным для множества различных систем и многих видов работы: именно поэтому оно было принято за абсолютную и универсальную константу.

В действительности эквивалентность теплоты и работы не была проверена при всех возможных условиях. Но в любых тщательно проведенных измерениях эта эквивалентность всегда подтверждалась. Еще важнее то, что выводы, полученные исходя из такой эквивалентности, всегда оказывались правильными. Таким образом, теперь эквивалентность теплоты и работы не вызывает у нас и тени сомнения. Мы настолько верим в этот принцип, что если какой-то эксперимент показывает нарушение количественной эквивалентности, то считаем этот эксперимент сомнительным.

Почему же так велико значение эквивалентности теплоты и работы? Чтобы понять ее следствия, нужно посмотреть, какого уровня достигла механика, когда Джоуль проводил свои опыты. Самое главное, мы должны рассмотреть, что происходит, когда механическая система взаимодействует со средой посредством совершения работы.

МЕХАНИКА И ПРОИСХОЖДЕНИЕ ПОНЯТИЯ ЭНЕРГИИ

Рассмотрим груз массой m , подвешенный на расстоянии h_0 над поверхностью. Он имеет возможность («потенцию») совершить работу при падении на землю. Например, можно, используя канат и блок, поднять с помощью данного груза другой

груз. Поэтому мы говорим, что благодаря своему положению в гравитационном поле Земли наш груз обладает **потенциальной энергией** (ПЭ), равной mgh_0 , где mg — сила, действующая в гравитационном поле Земли на массу m . Предположим, что мы никак не ограничиваем движение груза и он падает свободно, не совершая никакой работы. Мы найдем, как установил Галилей, что груз будет испытывать ускорение, величина которого определяется постоянной g , и падать все быстрее и быстрее, пока не ударится о Землю. В момент удара груз больше не будет иметь гравитационной потенциальной энергии (ГПЭ). Однако он будет обладать **кинетической энергией** (КЭ), обусловленной движением и равной $mv_{\text{кон}}^2/2$, где $v_{\text{кон}}$ — конечная скорость в момент удара. Кинетическая энергия также может переходить в работу. Это согласуется с повседневным опытом: например, шарик, ударившийся о поверхность, отскакивает на высоту, которая зависит от его скорости и массы (т. е. кинетической энергии) и его упругости. Таким образом, наличие у шарика кинетической энергии способно привести к поднятию груза на некоторую высоту, т. е. к совершению работы. (Конечно, если шарик поднимает только сам себя, никакой работы он не совершает, так как взаимодействие между ним и окружающей средой после того, как он оторвался от поверхности, отсутствует.)

Значение всех этих понятий проявляется, когда мы идеализируем ситуацию. Во-первых, будем считать, что система, состоящая из груза и поверхности, **изолирована**, т. е. между нею и средой нет никаких взаимодействий, т. е. отсутствует теплообмен и не совершается работа. Во-вторых, мы считаем систему **консервативной**, т. е. требуем отсутствия любых процессов трения и диссипации. Тогда мы можем сказать, что кинетическая энергия в момент удара о землю равна первоначальной потенциальной энергии. Фактически в любой момент во время падения груза сумма его кинетической ($mv^2/2$) и потенциальной (mgh) энергий постоянна:

$$\text{ГПЭ} + \text{КЭ} = mgh + mv^2/2 = \text{const} = mgh_0^2 = mv_{\text{кон}}^2/2. \quad (1)$$

Может возникнуть следующий вопрос: в какой форме существует энергия в течение конечного времени, когда абсолютно упругий шарик остается неподвижным при отскакивании от абсолютно упругой поверхности (рис. 7.2)? Шарик находится в самом нижнем положении, поэтому он не обладает гравитационной потенциальной энергией. Он не имеет скорости, поэтому его кинетическая энергия равна нулю. Однако существует так называемая **энергия упругой деформации** (ЭУД) — форма потенциальной энергии, примером которой может служить энергия

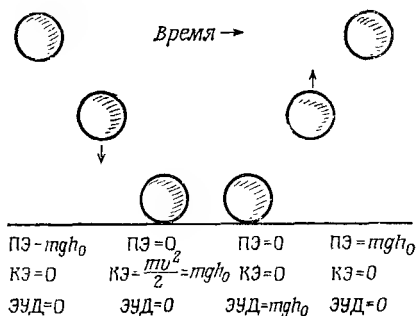


Рис. 7.2. Полная энергия подпрыгивающего шарика сохраняется. ПЭ — потенциальная энергия (гравитационная), КЭ — кинетическая энергия, ЭУД — энергия упругой деформации (потенциальной энергией такого рода обладает сжатая пружина или растянутая резиновая лента).

сжатой пружины или согнутого лука. В течение короткого времени полная энергия системы сохраняется в шарике и в поверхности. Она равна произведению напряжений (которые являются силами) на деформации (которые представляют собой смещения) и связана с упругой деформацией шарика и поверхности при ударе. Во время отскока шарика он и поверхность восстанавливают свою первоначальную форму, и ЭУД превращается в КЭ, которая поднимает шарик снова на первоначальную высоту, где КЭ переходит в ГПЭ.

РАБОТА И КОНСЕРВАТИВНЫЕ СИСТЕМЫ

Таким образом, для изолированной идеальной консервативной системы, которая обладает только гравитационной потенциальной энергией и кинетической энергией поступательного движения, можно записать

$$E = \text{ГПЭ} + \text{КЭ} = mgh + mv^2/2 = \text{const.} \quad (2)$$

Это означает, что если сравнить E в два момента времени (1 и 2), то

$$E_2 - E_1 = \Delta E = 0. \quad (3)$$

Теперь посмотрим, что происходит, когда система совершает работу над средой. Что произойдет, если груз (система) медленно опускается к земле, поднимая другой груз с помощью каната и блока? Уменьшение полной энергии системы на уровне земли в момент покоя будет равно работе, совершенной при поднятии другого груза. Таким образом, изменение полной энергии системы равно работе, совершенной системой или над системой:

$$\Delta E = \Delta(\text{КЭ}) + \Delta(\text{ПЭ}) = W, \quad (4)$$

или

$$\Delta E = \Delta(mv^2/2) + \Delta(mgh) = W. \quad (5)$$

Заметим, что мы не используем символ ΔW для работы. Работа не является энергией. Мы говорим, что система *обладает* определенным количеством энергии. Но работа не есть что-то, чем обладает система. Работа — это то, что *происходит* с системой, и мы называем это взаимодействием. Система *имеет* энергию, но *совершает* работу. Работа — это один из способов взаимодействия, с помощью которого система изменяет свою энергию. Мы не можем сказать, что система *содержит* какую-то работу, следовательно, нельзя представить величину совершенной работы как изменение «содержания работы» в системе. Поэтому мы и не используем символ ΔW для обозначения выполненной работы, а пишем просто W . Соотношение (5) означает только, что изменение энергии численно равно величине работы. Оно не утверждает, что работа и энергия идентичны.

Как мы отмечали ранее, часто бывает удобно перейти к очень малым изменениям в системе. Обычно используют символ d для обозначения очень малых изменений, или дифференциалов, и сохраняют обозначение Δ для больших изменений. В дифференциальной форме уравнение (5) принимает вид

$$dE = d(mgh) + d(mv^2/2) = \delta W, \quad (6)$$

где символ δ поставлен перед W вместо d , чтобы подчеркнуть, что работа представляет собой величину иного рода, чем энергия, высота и т. п. Если d означает «малое изменение чего-либо», то δ означает «малое количество чего-либо». Изменения потенциальной и кинетической энергии выражаются через изменения h и v^2 . Поэтому мы пишем

$$dE = mg dh + md(v^2/2) = \delta W. \quad (7)$$

Рассмотрим подробнее величину $d(v^2/2)$, представляющую собой малое изменение квадрата скорости, т. е. $(v_2^2 - v_1^2)/2$, в случае когда v_1 и v_2 близки по величине. Как известно из элементарной алгебры,

$$\frac{v_2^2 - v_1^2}{2} = \frac{(v_2 + v_1)(v_2 - v_1)}{2} = \bar{v}(v_2 - v_1), \quad (8)$$

где $\bar{v} = (v_2 + v_1)/2$ — арифметическое среднее величин v_1 и v_2 . Ясно, что если v_1 и v_2 очень близки, т. е. изменение v очень мало, то разностью между $\bar{v}$ и v можно пренебречь. Тогда разность $v_2 - v_1$ можно заменить на dv и записать

$$md(v^2/2) = mv dv. \quad (9)$$

Тогда уравнение (7) принимает вид

$$dE = mg dh + mv dv = \delta W. \quad (10)$$

Теперь заметим, что скорость v есть отношение изменения расстояния к интервалу времени и может быть записана как dx/dt , где dx — малое изменение расстояния за малый интервал времени dt . Таким образом,

$$mv dv = m (dx/dt) dv = m (dv/dt) dx. \quad (11)$$

Но dv/dt есть изменение скорости во времени, или ускорение. Поэтому $m(dv/dt)$ есть сила. Следовательно, выражение $mv dv$ эквивалентно произведению силы на расстояние и должно иметь размерность работы. Аналогично, как мы упоминали раньше, mg есть сила и dh — смещение (изменение высоты). Поэтому член с потенциальной энергией $mg dh$ также имеет размерность работы. Итак, энергия всегда имеет размерность работы, поэтому правило размерностей в уравнении (7) выполняется. Подобные соображения приводят к общему определению энергии как способности совершать работу. Дальше станет ясно, что это привлекательное определение чрезмерно упрощено.

ВЫХОД ЗА РАМКИ МЕХАНИКИ

Рассмотрим теперь результаты Джоуля в свете нашего небольшого экскурса в классическую механику. В качестве системы возьмем 1 кг воды. Пусть мы хотим совершить над ней 450 Дж работы. Для этого у нас есть по крайней мере три способа:

1. Можно поднять воду на высоту около 45,9 м; тогда ее гравитационная потенциальная энергия будет равна $mgh = = 1 \cdot 9,8 \cdot 45,9 = 450$ Дж.

2. Можно сообщить воде скорость 30 м/с. Тогда она будет иметь кинетическую энергию $mv^2/2 = 1 \cdot 30^2/2 = 450$ Дж.

3. Можно перемешивать воду лопаткой так, чтобы ее температура изменилась на такую же величину, на какую она изменится за счет поглощения эквивалентного количества теплоты. Используя для механического эквивалента теплоты значение 4,186 Дж/кал, получаем, что 450 Дж соответствует $450/4,186 \approx \approx 108$ кал. Поэтому температура 1 кг = 1000 г воды должна измениться на $108/1000$, т. е. примерно на $0,11^\circ\text{C}$. (Вспомним, что 1 кал повышает температуру 1 г воды на 1°C .)

Запишем выражения, соответствующие этим трем операциям:

$$1) \text{ ПЭ} = mg \Delta h = W = 450 \text{ Дж}; \quad (12a)$$

$$2) \text{ КЭ} = m \Delta (v^2/2) = W = 450 \text{ Дж}. \quad (12б)$$

Для третьего случая запишем аналогичное выражение:

$$3) \text{ ВЭ} = C \Delta T = W = 450 \text{ Дж}, \quad (12в)$$

где мы использовали сокращенное обозначение ВЭ для *внутренней энергии* — величины, которая играет ту же роль, что потенциальная энергия в первом случае и кинетическая энергия во втором случае. Наблюдаемым изменением в системе является ΔT , а коэффициент пропорциональности C представляет собой теплоемкость воды.

Таким образом, можно сказать, что изменение потенциальной энергии определяется изменением положения (высоты) в гравитационном поле, изменение кинетической энергии — изменением скорости, а изменение внутренней энергии — изменением температуры. Такое представление приводит к очень стройной и симметричной картине и поэтому очень привлекательно. Если так, то можно обобщить утверждение классической механики относительно сохранения энергии таким образом, чтобы оно включало и *внутреннюю* энергию. Уравнение (4) тогда примет вид

$$\Delta E = \Delta(\text{ПЭ}) + \Delta(\text{КЭ}) + \Delta(\text{ВЭ}) = W, \quad (13a)$$

или в дифференциалах непосредственно наблюдаемых величин

$$dE = mg \, dh + md(v^2/2) + mc \, dT = \delta W, \quad (13b)$$

где c — удельная теплоемкость. Теперь можно считать, что E включает все три вида энергии: потенциальную, кинетическую и внутреннюю. Поэтому можно также записать

$$dE = \delta W. \quad (14)$$

У этой идеи есть еще одна привлекательная сторона. Вспомним, что мы записывали закон сохранения механической энергии

$$\text{ПЭ} + \text{КЭ} = \text{const}$$

только для изолированных консервативных систем, т. е. систем, в которых отсутствует диссипация. В таких идеальных консервативных системах маятники никогда не останавливаются, шарики никогда не перестают подпрыгивать и маховики никогда не замедляют вращение. Все мы знаем, что в реальном мире трение приводит в конце концов к остановке любой системы, совершающей наблюдаемое движение. Но если провести тщательные измерения над останавливающейся неконсервативной системой, то всегда оказывается, что замедление движения и остановка сопровождаются повышением температуры.

Введя понятие внутренней энергии, мы можем дать красивое объяснение этой диссипации. Она соответствует превращению потенциальной или кинетической энергии во внутреннюю энергию самой системы, т. е. без совершения работы или тепло-



*Ньютон за жизнь его ручается — пока!
Но вдруг лиана недостаточно крепка?*

обмена через границу системы. Это превращение аналогично превращению потенциальной энергии в кинетическую при падении тела в поле тяжести. Конечно, существует одно очень важное отличие: превращение потенциальной энергии в кинетическую *обратимо*, т. е. кинетическую энергию можно опять превратить в потенциальную, что происходит, например, при подпрыгивании шарика или качании маятника. Наоборот, процесс превращения внутренней энергии в кинетическую или потенциальную имеет некоторые принципиальные ограничения, которые мы рассмотрим позже. Сейчас нам достаточно понимать, что опыты Джоуля показали следующее: изменение внутренней энергии, возникающее в результате совершения работы, точно равно количеству кинетической или потенциальной энергии, затраченной на совершение этой работы. Поэтому закон сохранения энергии можно обобщить на неконсервативные системы, что делает его гораздо более общим и более полезным.

Может показаться удивительным, сколько времени и усилий было затрачено, прежде чем было сделано это обобщение. Ведь уже Чарли тер две палочки друг о друга, и они нагревались. Решающий шаг, сделанный Джоулем, связан с точностью его измерений. Во многих механических системах повышение температуры, связанное с прекращением движения, очень мало.

Вспомним, что для нагревания 1 кг воды на 1°C нужно затратить 4186 Дж работы. Это значит, что вода, падающая с высоты $4186/9,81 \approx 427$ м и достигающая скорости $(4186 \cdot 2)^{1/2} \approx 91,5$ м/с, нагрелась бы только на 1°C, если бы вся ее кинетическая энергия перешла во внутреннюю энергию.

Дело в том, что во многих механических системах, таких, как маятники и маховики, запас кинетической или потенциальной энергии недостаточен для того, чтобы вызвать большое из-

менение температуры, даже если вся их механическая энергия в конце концов перейдет во внутреннюю. Кроме того, во многих случаях прекращение движения занимает такое большое время, что возможное повышение температуры, само по себе небольшое, уменьшается за счет теплообмена с окружающей средой. Исследователи, изучавшие ранее механические системы, не заботились о том, чтобы изолировать их от среды, и не придавали большого значения измерению температуры. Вряд ли можно винить предшественников Джоуля за то, что они не сформулировали принцип, который теперь кажется столь очевидным.

ТЕПЕРЬ ДОБАВИМ ТЕПЛОТУ

Рассмотрим еще некоторые выводы, вытекающие из экспериментов Джоуля. Уравнение (13б) показывает, что, включив в рассмотрение температуру механической системы, можно сбалансировать наш подсчет энергии. Мы ввели понятие внутренней энергии, чтобы объяснить те изменения в системе, которые вызываются совершаемой над ней работой, но не сводятся к изменению ее кинетической или потенциальной энергии. В случае когда не происходит никаких изменений потенциальной и кинетической энергии, вся работа, произведенная над системой, должна идти на увеличение ее внутренней энергии, которая проявляется как изменение температуры или фазовый переход (например, таяние льда или испарение воды). Но вспомним, что внутреннюю энергию системы можно изменить не только с помощью совершения над ней работы, но и с помощью нагрева, причем опыты Джоуля показали количественную эквивалентность теплоты и работы. Количество теплоты (измеренное, например, в калориях), необходимое для данного изменения температуры системы, равно количеству работы (измеренной в джоулях), необходимому для такого же изменения температуры.

Поэтому можно обобщить наше уравнение, выражающее сохранение энергии, включив в него передачу теплоты:

$$\Delta E = \Delta (ВЭ) + \Delta (КЭ) + \Delta (ПЭ) = W + JQ, \quad (15)$$

где Q — количество теплоты и J — коэффициент пропорциональности Джоуля, равный отношению количеств работы и теплоты, вызывающих данное изменение температуры системы. Как указывалось, $J = 4,186$ Дж/кал. Поэтому количество теплоты можно выразить в джоулях, умножив его значение в калориях на 4,186. Короче говоря, поскольку теплота и работа эквивалентны, можно выражать обе эти величины в одних и тех же единицах и забыть о коэффициенте пропорциональности J . Тогда урав-

нение, выражающее сохранение энергии, принимает вид

$$dE = \delta W + \delta Q, \quad (16)$$

где, как и раньше, символ d означает малое изменение величины E , характеризующей состояние системы, а символ δ означает малое количество теплоты Q или работы W .

Уравнение (16) представляет собой **первое начало термодинамики**. Оно просто утверждает, что любое бесконечно малое изменение полной энергии системы dE равно сумме работы δW , выполненной над системой, и теплоты δQ , поглощенной системой. Конечно, можно проинтегрировать обе части уравнения (16) и получить то же соотношение для больших изменений энергии системы. В приведенной форме уравнение (16) предполагает, что все величины имеют один и тот же знак. Точнее, если δW и δQ положительны, то и величина dE также будет положительной. Легко убедиться, что при таком выборе знаков W должно означать работу, выполненную над системой, а Q — теплота, поглощенная системой. Выбор знаков величин W и Q произволен. Обычно работу W считают положительной, если она выполняется системой, а теплоту Q — положительной, если она поглощается системой. При таком выборе знаков получаем более обычную форму записи первого начала:

$$dE = \delta Q - \delta W. \quad (17)$$

Целесообразность принятого выбора знаков может вызвать сомнение. Обычно интуитивно ясно, какой знак нужно взять: если система выполняет работу, ее энергия должна уменьшаться, если она поглощает теплоту, то ее энергия должна возрасти.

Таким образом, опыты Джоуля позволили обобщить понятие *энергии* на процессы, включающие тепловые эффекты. Энергия, как сохраняющаяся величина, была очень полезной при описании механических систем, позволяя контролировать расчеты. Однако до тех пор, пока определение энергии ограничивалось чисто механическими потенциальным и кинетическим членами, такой контроль был возможен только в тех случаях, когда эти члены полностью описывали все наблюдаемые эффекты. Поэтому механика могла количественно описывать только консервативные системы, т. е. системы, в которых полная энергия, равная сумме потенциальной и кинетической, является постоянной величиной. С введением понятия *внутренней энергии* стало возможным составление полного баланса энергии для неконсервативных механических систем. Теперь полная энергия системы включает сумму кинетической, потенциальной и внутренней энергий. Любое наблюдаемое уменьшение суммы потенциальной и кинетической энергий изолированной системы можно объяснить увеличением ее внутренней энергии. Повторим,

что термин *изолированная* означает отсутствие любого взаимодействия: как теплообмена, так и совершения работы. Условие изолированности системы можно выразить равенствами

$$\delta Q = \delta W = 0, \quad (18)$$

которые, конечно, означают отсутствие изменения полной энергии системы [см. (17)]:

$$dE = 0. \quad (19)$$

ДРУГИЕ ВИДЫ ЭНЕРГИИ

До сих пор мы рассматривали такие случаи, когда можно было считать, что вся кинетическая энергия системы определяется скоростью поступательного движения v , а вся потенциальная энергия — положением в гравитационном поле. Если в системе есть вращательное движение, как в случае маховика, или имеются сжатые пружины или растянутые резиновые ленты, то в выражение для полной энергии системы должны быть добавлены другие члены. Точно так же до сих пор предполагалось, что любые изменения внутренней энергии приводят только к изменению температуры. Если возможны другие изменения внутреннего состояния, например фазовые переходы или изменения химического состава, то мы должны также включить дополнительные члены в полную энергию.

Вопрос об эффектах, отличных от *механических и тепловых*, возникает неизбежно. (Это вполне естественно. Ведь уже в некоторых первых экспериментах Джоуля наблюдалось изменение температуры системы при прохождении электрического тока через сопротивление. Ток получался от генератора, работающего за счет опускания грузов, или от гальванического элемента, в котором происходят химические реакции.) Например, если рассматривается положение магнитовосприимчивого материала в магнитном поле, то в выражение для первого начала следует добавить дополнительный член. Он учитывает механическую работу, необходимую для удаления куска железа от магнита, а движение железа, притягиваемого магнитом, можно использовать для совершения механической работы. В этом случае соответствующий член в выражении для энергии аналогичен члену, описывающему гравитационную энергию массы в поле тяжести.

В качестве другого примера рассмотрим заряды в электрическом поле. Дополнительная потенциальная энергия определяется работой, вызванной смещением против так называемых кулоновских сил, которые обусловлены взаимодействием зарядов с электрическим полем. Электрический ток,

способный выполнять работу, вызывается химическими реакциями в гальваническом элементе. Поэтому способность системы совершать работу зависит также и от ее химического состава. Полная энергия системы может включать в себя кинетическую, потенциальную энергии и энергию, связанную с изменением химического состава. Следовательно, любое изменение полной энергии системы E должно учитывать все возможные эффекты, и в выражении для дифференциала dE должны присутствовать все составляющие энергии:

$$dE = d(mv^2/2) + mg dh + c dT + q d\varphi + H dM + \mu dn + \dots \quad (20)$$

Последние три члена представляют собой соответственно изменение электрического потенциала, намагниченности и химического состава.

Конечно, часто можно не учитывать многие из этих составляющих, потому что в рассматриваемой системе или в изучаемом процессе имеют место не все эффекты. Однако, упрощая анализ и отбрасывая какие-то члены, мы должны быть готовы к возможности проявления неучтенных эффектов. Действительно, мы совершенно уверены в общности первого начала термодинамики — закона сохранения энергии, поэтому при видимом его нарушении утверждаем, что либо эксперимент ошибочен, либо мы открыли новый вид энергии, который восстановит баланс энергии. В качестве классического примера можно привести открытие **нейтрино**. Поскольку физики были абсолютно уверены в законе сохранения энергии, они пришли к выводу, что обязательно должна существовать частица, которая уносит некоторую часть энергии ядерного β -распада, т. е. распада, при котором испускаются β -лучи (электроны и позитроны). В течение долгого времени не было получено прямого доказательства существования такой частицы. Она не создает непосредственно наблюдаемых следов в камере Вильсона или в фотографической эмульсии. Но баланс энергии с учетом известных энергий материнского и дочернего ядер и измеряемой энергии испускаемых лучей всегда показывал недостачу энергии. Единственное возможное объяснение, согласующееся с законом сохранения энергии, состояло в том, что при β -распаде происходит рождение невидимой частицы, которая уносит недостающую энергию. Такой вывод был сделан за много лет до того, как было осуществлено прямое наблюдение нейтрино — так великий итальянский физик Энрико Ферми назвал эти невидимые частицы. Но в их существовании никто никогда не сомневался после того, как был установлен дефицит энергии в β -распаде.

ПРИМЕРЫ

1. Самый высокий водопад Франции (422 м) находится в Гаверни в Пиренеях. Если бы Джоуль проводил свой медовый месяц там, а не в Альпах, какую максимальную разность температур воды в высшей и низшей точках водопада он мог бы получить?

а) **Обсуждение явления.** Рассмотрим 1 кг воды. Предположим, что взаимодействие со средой отсутствует и что охлаждения за счет испарения не происходит. Будем считать, что скорость воды после падения с высоты 422 м равна нулю. Так как взаимодействие со средой отсутствует, полная энергия 1 кг воды остается постоянной. Происходит преобразование гравитационной потенциальной энергии, равной mgh (которая равна работе по поднятию 1 кг воды в верхнюю точку водопада), во внутреннюю энергию.

б) **Вычисления.** 1 ккал эквивалентна 4186 Дж работы (гравитационной потенциальной энергии). 1 ккал повышает температуру 1 кг воды на 1°C . Поэтому изменение температуры равно

$$T = \frac{mgh}{4186} = \frac{(1 \cdot 9,81 \cdot 422) \text{ Дж}}{4186 \text{ Дж/ккал}} \cdot 1^\circ\text{C/ккал} = 0,99^\circ\text{C}.$$

Такое изменение температуры можно измерить даже довольно грубым термометром. Беда в том, что в процессе падения воды она сильно охлаждается за счет испарения. Скрытая теплота испарения воды составляет 539 кал/г. Поэтому испарение только 0,2% воды вызовет понижение температуры, которое с избытком компенсирует ее повышение за счет превращения всей потенциальной энергии во внутреннюю. Не удивительно, что эксперимент, задуманный Джоулем во время медового месяца, был обречен на неудачу.

2. Пуля, вылетая из хорошего карабина, имеет скорость около 500 м/с. Предположим, что свинцовая пуля, летящая с такой скоростью, попадает в мишень и останавливается, не отскакивая. Пусть мишенью служит теплоизолирующий материал, так что пуля совсем не теряет теплоты. Предположим, что температура пули перед ударом в мишень равна 100°C (за счет трения в стволе и контакта с пороховыми газами). Удельная теплоемкость свинца $0,022 \text{ кал/(г}\cdot^\circ\text{C)}$, температура его плавления $327,5^\circ\text{C}$, скрытая теплота плавления 26 кал/г . Какая часть свинца в пуле расплавится в результате столкновения с мишенью?

а) Кинетическая энергия пули (на 1 г массы) равна

$$mv^2/2 = 1 \cdot (50\,000)^2/2 = 25 \cdot 10^8/2 \text{ эрг.}$$

Мы выразили v в сантиметрах в секунду и массу в граммах, чтобы получить энергию в эргах. Поскольку $1 \text{ Дж} = 10^7 \text{ эрг}$ и $1 \text{ кал} = 4,186 \text{ Дж}$, кинетическая энергия пули в калориях (на 1 г массы) равна

$$\frac{12,5 \cdot 10^8}{10^7 \cdot 4,186} = 29,86 \text{ кал/г.}$$

б) Чтобы нагреть пулю от 100°C до температуры плавления свинца ($327,5^\circ\text{C}$), требуется

$$(T_{\text{пл}} - T_{\text{нач}}) c_{\text{Рв}} = 227,5 \cdot 0,022 = 5,005 \text{ кал/г,}$$

где $c_{\text{Рв}}$ — удельная теплоемкость свинца. Таким образом, на $29,86 \text{ кал/г}$ кинетической энергии только $5,005 \text{ кал/г}$ идет на нагрев пули до точки плавления. Следовательно, $29,86 - 5,005 = 24,86 \text{ кал/г}$ остается на плавление свинца. Теплота плавления свинца равна 26 кал/г . Поэтому $24,86/26 = 0,956$, т. е. почти 96% пули расплавится.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Опыты Джоуля дали количественное доказательство эквивалентности теплоты и работы. Эквивалентность означает, что отношение количества теплоты к величине работы, которые вызывают одно и то же наблюдаемое изменение в системе (например, повышают ее температуру на 10°C), *всегда* одинаково. В метрической системе оно равно $4,1858 \text{ Дж/кал}$.

2. В механике *энергия* является полезной величиной для «бухгалтерских» расчетов. *Кинетическая энергия* связана со скоростью тела и равна $mv^2/2$, где m — масса тела и v — его скорость. *Гравитационная потенциальная энергия* равна mgh , где m — масса, g — ускорение свободного падения и h — высота в поле тяжести. Другой вид потенциальной энергии — *энергия упругой деформации* — связан с изгибанием лука, растяжением пружины и сжатием упругого шарика. Кроме того, существуют разновидности потенциальной энергии, связанные с различными магнитными, электрическими и химическими явлениями.

3. В механических системах, подобных прыгающему шарiku и качающемуся маятнику, которые являются идеальными и *консервативными*, трение и диссипация отсутствуют и движение никогда не прекращается. В таких системах энергия часто периодически переходит из одной формы в другую и обратно. Например, гравитационная потенциальная энергия прыгающего шарика в процессе падения переходит в кинетическую. Во время столкновения с поверхностью кинетическая энергия превращается в энергию упругой деформации, которая затем снова перехо-

дит в кинетическую. В процессе отскакивания шарика вверх кинетическая энергия превращается в гравитационную потенциальную энергию.

4. В идеальной консервативной механической системе полная механическая энергия остается постоянной, если система не взаимодействует со средой посредством совершения работы. Система может терять механическую энергию, если она совершает работу над средой, и получать энергию, если среда совершает работу над системой. Когда тело поднимают в поле тяжести Земли, его потенциальная энергия возрастает на величину, равную работе, совершенной над телом. Эту работу можно получить обратно, возвращая тело в его исходное положение. Подобные рассуждения приводят к привлекательному, но сильно упрощенному определению энергии как способности системы совершать работу.

5. Джоуль количественно показал, что работа может приводить к изменению температуры системы, не увеличивая ее механическую (кинетическую или потенциальную) энергию. Это приводит к представлению о том, что система имеет внутреннюю энергию, связанную с температурой, кинетическую энергию, связанную с ее скоростью, и потенциальную энергию, связанную с ее положением в поле тяжести.

6. Из-за наличия трения реальные системы теряют кинетическую и потенциальную энергию. С потерей кинетической и потенциальной энергии всегда связано увеличение внутренней энергии, что обычно отражается в повышении температуры. Мы делаем вывод, что прекращение движения в реальных системах всегда связано с преобразованием механической энергии во внутреннюю. Например, совершив работу, можно поднять шарик в поле тяжести Земли. Если отпустить шарик, он будет прыгать вверх и вниз; при этом кинетическая, гравитационная энергии и энергия упругой деформации будут переходить друг в друга. По мере постепенного уменьшения высоты подскока шарика его температура повышается. Когда в конце концов шарик остановится, вся его первоначальная гравитационная потенциальная энергия, равная работе поднятия шарика, перейдет во внутреннюю энергию. Полная энергия, включая внутреннюю, после совершения начальной работы остается постоянной. Таким образом, при учете внутренней энергии любую изолированную систему можно считать консервативной. Другими словами, полная энергия системы остается постоянной в отсутствие взаимодействий.

7. Эквивалентность теплоты и работы означает, что тепловое взаимодействие также может изменить внутреннюю энергию системы, поскольку оно приводит к повышению или понижению температуры (либо к изменению фазы или химического состава).

ва). Таким образом, мы приходим к общему энергетическому соотношению, которое для очень малых изменений имеет вид

$$dE = \delta Q - \delta W.$$

Любое изменение dE полной энергии системы равно количеству теплоты δQ , поглощенному системой, минус работа δW , выполненная системой. Это утверждение называется *первым началом термодинамики*. Запомните его — нарушить его невозможно!

УПРАЖНЕНИЯ

1. Прыгун массой 72 кг берет высоту 2 м 12 см. С какой вертикальной скоростью он отрывается от земли, если в момент отрыва его центр тяжести находится на высоте 90 см? (Считайте, что непосредственно над планкой проходит центр тяжести прыгуна.)

2. Тяжелоатлет толкает ядро весом 7 кг так, что оно поднимается на максимальную высоту 11 м. Найдите вертикальную скорость ядра в момент, когда оно вылетает из рук спортсмена, если в этот момент оно находится на высоте 1,8 м над землей. Сравните кинетическую энергию ядра, связанную с вертикальной составляющей скорости, с кинетической энергией прыгуна в предыдущей задаче.

3. С верхней точки здания Эмпайр стейт билдинг падает груз массой 1 кг, а с верхней точки памятника Вашингтону — груз массой 10 кг. Найдите, на какую величину и во сколько раз будут различаться скорости этих грузов в момент удара о землю. (Вершина телеантенны на здании Эмпайр стейт билдинг находится на высоте 449 м от уровня улицы; высота памятника Вашингтону 169 м).

4. Метеорит массой 1 кг, летящий со скоростью 6 км/с, падает в айсберг, имеющий температуру 0°C. Температура метеорита 4000 К, его удельная теплоемкость 0,1 кал/(г·К), теплота плавления льда 80 кал/г. Сколько льда может растаять?

5. При сгорании 1 л бензина в воздухе выделяется около 7800 ккал. 40% этой теплоты может быть превращено в работу в двигателе грузовика, масса которого вместе с грузом 40 т. Какое минимальное количество бензина потребуется для того, чтобы привести неподвижный грузовик в движение со скоростью 100 км/ч?

6. 1 кмоль идеального газа увеличивает свой объем в 4 раза при 400 К. Вся работа расширения использована для перемешивания 20 кг воды. Насколько поднимется температура воды?

7. Для испарения 1 г воды при 100°C требуется затратить 538 кал. Получившийся при этом пар занимает объем 1674 см³

при давлении 1 атм. Какая часть теплоты испарения представляет работу, требующуюся для вытеснения атмосферы и освобождения места для пара?

8. В гл. 3 мы упоминали, что силы притяжения между молекулами «сдерживают» молекулы, находящиеся на периферии газа, уменьшая скорость их столкновения со стенками по сравнению с той скоростью, которую они имели бы в отсутствие этих сил. В жидкостях подобное нарушение баланса сил, действующих на поверхностные молекулы, обуславливает **поверхностное натяжение**, имеющее характер отрицательного давления. При увеличении площади поверхности жидкости необходимо растягивать этот поверхностный слой точно так же, как растягивается оболочка воздушного шара при его накачке. Размерность поверхностного натяжения — сила/длина, поэтому произведение поверхностного натяжения σ на площадь имеет размерность работы. Для малого количества работы $\delta W = \sigma dA$,

поэтому можно написать $W = \int_{A_1}^{A_2} \sigma dA$, так что в случае постоянного поверхностного натяжения этот интеграл равен $\sigma(A_2 - A_1)$. Для воды при комнатной температуре $\sigma = 73$ дин/см. Сколько работы необходимо затратить, чтобы разделить 1 л воды на капли диаметром 10 мкм? На сколько градусов можно поднять температуру воды перемешиванием за счет этого количества работы? На какую высоту можно поднять 1 л воды с помощью этого количества работы?

8. РАЗРЕШЕНИЕ ОДНОЙ «ДИЛЕММЫ»

В теории теплорода считалось, что теплота является сохраняющейся невесомой субстанцией. В рамках этой теории Карно проанализировал цикл тепловой машины и пришел к выводам, которые в середине XIX в. стали общепринятыми. Между тем опыты Джоуля показали несостоятельность представления о теплоте как сохраняющейся субстанции. Таким образом, в середине XIX в. возник кризис в теории теплоты. Казалось невозможным, чтобы и Карно, и Джоуль были одновременно правы. В то же время ни один из них не мог ошибаться. В этой главе мы узнаем, кто и каким образом разрешил эту дилемму и создал современную термодинамику.

ОДНОВРЕМЕННО В РАЗНЫХ СТРАНАХ

В 1847 г. британский физик Уильям Томсон встретил Джеймса Джоуля на съезде Британской ассоциации в Оксфорде. Сын Джеймса Томсона, профессора математики из Глазго, Уильям только за год перед этой встречей принял кафедру физики в том же университете в Глазго. (За большие заслуги в развитии трансатлантической телеграфной связи в 1866 г. он получил дворянство. В 1892 г. он стал пэром — бароном Кельвином и сейчас его чаще называют лордом Кельвином, чем Уильямом Томсоном. Он оставил профессию в 1899 г.) Деятельность Томсона была очень многогранной; он опубликовал свыше 300 работ, касающихся почти всех отраслей физики. Однако наиболее известной остается работа, выполненная им под влиянием его встречи с Джоулем. Хотя Томсон не хотел отказываться от теории теплорода, он сумел понять следствия, вытекающие из работы Джоуля.

В 1851 г. он представил в Королевское общество Эдинбурга работу по динамической теории теплоты. Эта работа примирила выводы Карно и Джоуля и объяснила результаты опытов Румфорда (сверление пушечного ствола), Дэви (трение кусочков льда) и многих других исследователей, чьи усилия мы здесь

не упомянули. Томсон сформулировал принцип сохранения энергии, который вскоре был признан всеми как первое начало термодинамики. В этой же работе он предложил принцип диссипации энергии, представляющий собой одну из формулировок второго начала термодинамики. Напомним, что за четверть века до этого Сади Карно обосновал свои выводы на другой формулировке второго начала, в которой утверждалось, что теплота не может самопроизвольно перетекать от холодного тела к горячему. Даже Чарли знал, что это так, но он не называл это законом или началом.

Наиболее ясная и элегантная формулировка двух первых начал термодинамики принадлежит Рудольфу Клаузиусу. Современник Уильяма Томсона, Клаузиус родился на два года раньше его, в 1822 г., в Кёслине, в Померании. С 1840 по 1844 г. он учился в Берлинском университете и в 1848 г. получил степень в Халле близ Лейпцига. В 1850 г. он стал профессором в Императорской школе артиллерии и инженерного дела в Берлине и приват-доцентом университета. (Приват-доцент не получает постоянного жалования и собирает плату непосредственно со студентов!) В 1855 г. Клаузиус становится ординарным профессором Цюрихского политехнического института и профессором Цюрихского университета. (В данном контексте «ординарный» означает более высокое и престижное звание, чем «экстраординарный»!) Через двенадцать лет он перешел в качестве профессора физики в Вюрцбург, а еще через два года, в 1869 г., принял такое же назначение в Бонне, где прожил до своей смерти в 1888 г. Как мы видим, Клаузиус был довольно неусидчивым, в полную противоположность Томсону, который шестьдесят лет прожил на одном месте. Но, несмотря на сравнительно частые переезды, Клаузиус пришел к ясной концепции термодинамических принципов примерно тогда же, когда и Томсон. Томсону было 27 лет, когда он в 1851 г. представил свою работу по сохранению и диссипации энергии. Клаузиусу было 28 лет, когда он в 1850 г. доложил в Берлинской академии свою работу «О движущей силе тепла и законах, которые могут быть выведены из нее для теории теплоты».

Вероятно, Клаузиус первым установил, что объяснение превращения теплоты в работу основывается на двух принципах. Один из них — эквивалентность теплоты и работы, не вызывающая сомнений после опытов Джоуля. (Этот принцип, как показано в предыдущей главе, приводит к первому началу термодинамики, выражающему идею сохранения энергии.) Карно сформулировал второй принцип, утверждающий, что в любом непрерывном процессе превращения теплоты от горячего нагревателя в работу *должна* происходить отдача теплоты холодному резервуару (холодильнику). Второй принцип также утверждает,

что КПД превращения прямо пропорционален разности температур нагревателя и холодильника, т. е., чем больше эта разность температур, тем больше работы можно получить на единицу количества теплоты, поглощенной от нагревателя. Карно при этом предполагал, что количество теплоты, отданное холодильнику, равно количеству теплоты, поглощенному от нагревателя. Он считал, что, как и при падении воды на водяное колесо, имеется *поток* сохраняющегося количества теплоты от высокотемпературного резервуара к низкотемпературному, причем этот поток совершает работу.

В то время машины имели такой низкий КПД, что почти вся теплота, поглощенная котлом от топки, отдавалась холодильнику. Поэтому не удивительно, что предположение Карно о сохраняющемся потоке теплоты не вызывало сомнений. Тщательные измерения Джоуля, выполненные в лабораторных контролируемых условиях, опровергли эту предпосылку Карно. Как показал Клаузиус, при предположении, что теплота не является сохраняющейся субстанцией, важные выводы Карно остаются в силе. Фактически он понял, что концепция Джоуля о сохранении энергии и принцип Карно, утверждающий зависимость КПД от разности температур, не только не противоречат, но и усиливают друг друга. Выводы Карно основаны на принятии им «очевидной» истины, что теплота не может самопроизвольно перетекать от более нагретого тела к менее нагретому. Мы уже указывали, что это утверждение является одной из формулировок второго начала термодинамики. Как уже говорилось, здесь мы сталкиваемся с одним из исторических анахронизмов, ибо второе начало было в этой форме сформулировано на 25 лет раньше первого.

НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА НЕКОТОРЫЕ ДАВНО ИЗВЕСТНЫЕ ФАКТЫ

Основываясь на том, что мы уже знаем, попытаемся разрешить дилемму Джоуля — Карно. Сначала применим первое начало к анализу простого теплового взаимодействия и рассмотрим следствия. В гл. 7 мы пришли к следующей формулировке первого начала:

$$dE = \delta q - \delta w, \quad (1)$$

где dE — малое изменение полной энергии системы, а δq и δw означают соответственно работу, совершенную системой, и количество теплоты, поглощенное ею. Эта запись подразумевает существование энергии как функции состояния и определяет ее изменение, численно равное разности между поглощенной системой теплотой и совершенной ею работой.

Применим соотношение (1) к процессу прямого нагрева́ния определенного количества какого-либо простого вещества, например цилиндра с воздухом, ведра воды или куска железа. Будем считать, что в процессе нагрева́ния система остается неподвижной и не меняет своего положения. Следовательно, кинетическая и потенциальная энергия остаются неизменными, а единственно возможная работа связана с изменением объема при наличии внешнего давления. В этих условиях соотношение (1), выражающее первое начало, принимает вид

$$\delta q = dU + p dV, \quad (2)$$

где dU — изменение внутренней энергии (единственного вида энергии, которая может изменяться при наложенных ограничениях). Это соотношение показывает, что при малых изменениях теплота, поглощенная системой, численно равна изменению внутренней энергии плюс работа при расширении, совершенная системой.

Теперь предположим, что мы ограничили систему и ее объем не может меняться. Тогда последний член в (2) исчезает и остается соотношение

$$\delta q = dU. \quad (3)$$

Все знают, что при нагревании температура системы обычно повышается. Фактически мы *определили* теплоемкость системы как отношение количества теплоты к вызываемому им изменению температуры. В буквенных обозначениях

$$c_V \equiv \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (4)$$

Индекс V указывает, что в рассматриваемом случае объем остается постоянным. Если речь идет об единице массы вещества, то обычно используют строчную букву c и называют величину c_V *удельной теплоемкостью при постоянном объеме*. Если рассматривают 1 моль вещества, то используют прописную букву C и величину C_V называют *молярной теплоемкостью при постоянном объеме*.

В обозначениях (4) мы использовали еще одну обычную условность. Если зависимая переменная (например, внутренняя энергия) может зависеть¹⁾ от нескольких независимых переменных (например, объема и температуры), то в величине изменения этой зависимой переменной удобно выделить отдельные

¹⁾ Заметим, что предполагаемая здесь зависимость всех внутренних параметров системы от внешних параметров и температуры составляет содержание так называемого второго постулата термодинамики (первый постулат утверждает существование состояния термодинамического равновесия). — *Прим. ред.*

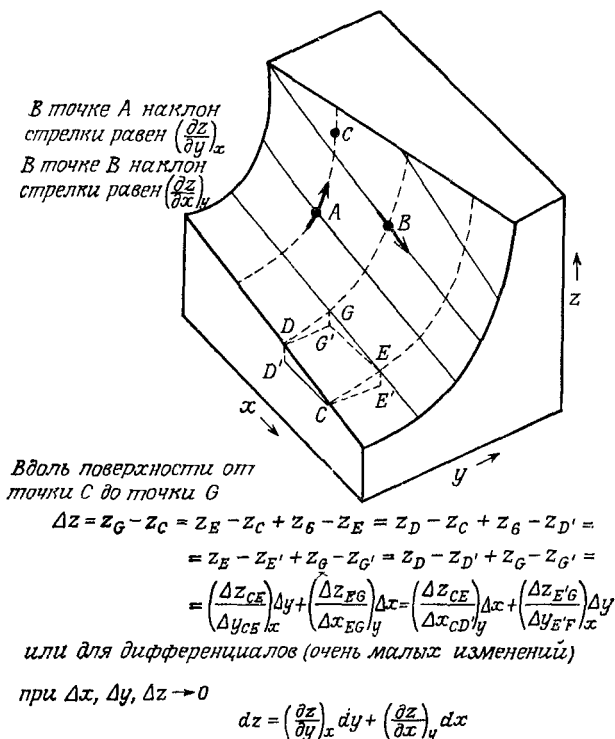


Рис. 8.1. Соотношения между зависимыми переменными. Здесь значение зависимой переменной z определяется значениями x и y . Вдоль любой штриховой кривой на поверхности переменная x постоянна, поэтому можно выразить изменение z при изменении y частной производной $(\partial z/\partial y)_x$, которая определяет наклон поверхности в направлении y вдоль штриховой кривой, отвечающей постоянному значению x . Аналогично вдоль сплошных кривых на поверхности переменная y остается постоянной, и скорость изменения z при изменении x и постоянном значении y определяется величиной $(\partial z/\partial x)_y$. Обозначение dz и dx вместо Δz и Δx указывает на то, что здесь берется частная производная, т.е. изменяется только одна из независимых переменных (в данном случае x , а в первом случае y). Переменная или переменные, которые остаются постоянными, указываются индексом за скобками. Полный дифференциал (очень малое изменение) зависимой переменной, в данном случае z , всегда можно представить в виде суммы частных изменений. Каждое частное изменение равно произведению частной производной на дифференциал (т.е. малое изменение) соответствующей переменной. В данном случае, например, $dz = (\partial z/\partial y)_x dy + (\partial z/\partial x)_y dx$.

члены, обусловленные изменением только одной независимой переменной при постоянном значении всех остальных (рис. 8.1). Таким образом, $(\partial U/\partial T)_V$ представляет собой отношение малогс изменения U к малому изменению T при условии, что объем V

остается постоянным. Использование символа ∂ вместо d означает, что некоторые из переменных остаются постоянными, а индекс, в данном случае V , указывает, какая переменная не меняется. Все обозначение $(\partial U/\partial T)_V$ следует читать: «частная производная U по T при постоянном V »; здесь подразумевается предел указанного отношения, когда знаменатель (т. е. изменение независимой переменной) стремится к нулю. Для величин, характеризующих взаимодействия, т. е. не являющихся функциями состояния системы, таких, как q или w , мы не используем такое обозначение. Мы пишем $(\delta q/dT)_V$, а не $(\partial q/\partial T)_V$. (Чтобы еще раз напомнить, что q характеризует взаимодействие, т. е. то, что происходит с системой, мы используем символ δq для бесконечно малого количества q .) С другой стороны, T , как и V , p и U , является параметром, или функцией состояния системы. Поэтому мы обозначаем символом d или ∂ бесконечно малое изменение T . Используя определение теплоемкости (4), можно записать

$$\delta q = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_V dT = c_V dT. \quad (5)$$

Это выражение нам хорошо известно. Оно означает, что количество теплоты, которым обменивались система и среда, пропорционально изменению температуры. Коэффициент пропорциональности равен теплоемкости при постоянном объеме, причем, как и прежде, c_V означает теплоемкость единицы массы, а C_V — теплоемкость одного моля. Действительно, как вы помните из гл. 5, единица измерения количества теплоты определяется изменением температуры определенного количества стандартного эталонного вещества. Например, калория первоначально определялась как количество теплоты, необходимое для повышения температуры 1 г воды на 1°C. Таким образом, если количество теплоты δq выражено в калориях и dT — в градусах Цельсия (которые, конечно, имеют ту же величину, что и градусы Кельвина), то теплоемкость c_V для 1 г воды численно равна единице.

Строго говоря, эти утверждения не совсем правильны, поскольку в определении калории используется нагревание при постоянном давлении. Мы уже говорили, что удельные теплоемкости при постоянном давлении и при постоянном объеме могут значительно отличаться друг от друга. Однако для воды в жидкой фазе это различие оказывается очень малым. Заметим, что можно, используя совместно выражения (3) и (5), получить для 1 г вещества

$$\delta q = dU = c_V dT. \quad (6)$$

Таким образом, в процессе нагревания при постоянном объеме количество теплоты равно изменению внутренней энергии, которое в свою очередь равно произведению молярной теплоемкости



*Своим дровишкам знает счет —
Он теплоемкость узнает*

при постоянном объеме на изменение температуры. Если теплообмен велик, так что изменение температуры существенно, то нужно проинтегрировать соотношение (6), что дает

$$\int \delta q = \int dU = \int_{T_1}^{T_2} c_V dT$$

или

$$Q = \Delta U = U_2 - U_1 = C_V (T_2 - T_1). \quad (7)$$

Последнее равенство справедливо только при условии, что C_V не зависит от температуры. В противном случае, чтобы выразить полное изменение U через изменение T , необходимо использовать среднее значение C_V .

Мы получили выражение (7), положив $\delta w = 0$. Однако можно считать, что изменение внутренней энергии равно произведению теплоемкости при постоянном объеме на изменение температуры для любого процесса при постоянном объеме независимо от вида взаимодействия. Иными словами, для процесса при постоянном объеме *всегда* можно написать

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V \text{ или } C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (8)$$

(Напомним, что прописными буквами обозначается теплоемкость 1 моль, а строчными — 1 г вещества.) Поэтому для адиабатического процесса ($\delta q = 0$) при постоянном объеме (как, например, в опыте Джоуля с перемешиванием масла) можно записать для 1 моль

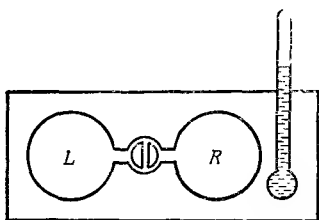
$$-\delta W = dU = C_V dT, \quad (9)$$

где $-\delta W$ — работа, выполненная над системой при перемешивании (величина W положительна, если работа выполняется системой). Это означает, что внутренняя энергия U может измениться либо за счет теплообмена, либо за счет совершения работы. Величина ее изменения определяется изменением легко измеримого параметра, который мы называем температурой. Более того, изменение внутренней энергии при данном изменении температуры всегда одно и то же, независимо от того, чем оно вызвано — теплообменом, работой или тем и другим одновременно. В этом и заключается истинный смысл эквивалентности.

В чем же ценность приведенного рассуждения? Это просто повторение того, к чему мы пришли, рассматривая опыты Джоуля. Поэтому полученные выводы кажутся довольно очевидными. Несмотря на это, потребовалось много времени, чтобы прийти к ним. Между примитивными наблюдениями Чарли Пещерного и точными экспериментами Джоуля лежат тысячи лет человеческих усилий. Прогресс был медленным, в частности из-за неточностей наблюдений и их интерпретации. Неточные измерения приводили к ошибочным представлениям, и наоборот. Стремясь к строгости, повторим снова: формула $dU = C_V dT$ может быть *точно* выведена из простого опыта с нагреванием, но только при тщательно соблюдаемых ограничениях: не должно происходить никаких изменений объема, фазы и химического состава и никаких изменений других видов энергии. Чтобы понять, почему мы должны быть так осторожны, рассмотрим другой способ нагревания, при котором постоянным остается не объем, а давление.

НАГРЕВАНИЕ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

С нагреванием при постоянном давлении мы имеем дело гораздо чаще, чем с нагреванием при постоянном объеме. Любое тепловое взаимодействие с системой, не находящейся в ограниченном объеме, реально происходит при постоянном давлении, поскольку окружающая атмосфера практически является бесконечно упругой и давление, оказываемое ею на систему, остается постоянным независимо от изменений ее объема. (Существуют, конечно, сравнительно медленные и небольшие изменения атмосферного давления, которые отражаются в показаниях барометра, что очень важно для моряков и людей других профессий, связанных с погодой.) Фактически осуществить процесс нагревания, при котором не происходит абсолютно никакого изменения объема, очень трудно, потому что практически все материалы, в том числе контейнер, содержащий наблюдаемую систему, при повышении температуры расширяются, хотя бы и очень незначительно. В некоторых случаях это изменение объема очень мало, и его можно не учитывать. Вода в жидкой фазе, например, очень мало меняет свой объем при нагревании. Разность между ее теплоемкостями при постоянном объеме и при постоянном давлении очень мала. Наоборот, воздух при нагревании при постоянном давлении сильно расширяется. Поэтому можно ожидать, что молярная теплоемкость воздуха при постоянном давлении C_p сильно отличается от C_V — теплоемкости при постоянном объеме. Эти интуитивные соображения можно подтвердить более строгим рассмотрением, которое мы проведем с помощью первого начала термодинамики.



$$p_L(\text{нач.}) \gg p_R(\text{нач.}) \sim 0$$

$$p_L(\text{кон.}) \gg p_R(\text{кон.}) \sim (1/2)p_L(\text{нач.})$$

$$T(\text{нач.}) \gg T(\text{кон.}) = T(\text{термост.})$$

Рис. 8.2. Эксперимент Джоуля со свободным расширением. Изменения температуры бани (термостата) не наблюдалось, следовательно, теплообмен с газом отсутствовал. Никаких других изменений вне контейнера с газом также не происходило, следовательно, и работа не совершалась. Поэтому можно заключить, что энергия системы (газа) не изменялась. Таким образом, в пределах точности эксперимента внутренняя энергия газов, подобных воздуху, при умеренных давлениях и температурах не зависит от давления и объема, а определяется только температурой.

Посмотрим, что произойдет при нагревании 1 моль идеального газа при постоянном давлении. Как и прежде, мы считаем, что не происходит никаких изменений в скорости и положении газа как целого. Поэтому мы будем иметь дело только с изменением внутренней энергии U и с работой, связанной с изменением объема. Применим первое начало в форме уравнения (2):

$$\delta q = dU + p dV. \quad (10)$$

Здесь теплота δq , поглощенная системой при небольшом изменении состояния, должна приводить не только к изменению внутренней энергии системы dU , но также расходоваться на совершение работы $p dV$.

Рассмотрим член dU в соотношении (10). В случае нагревания при постоянном объеме мы видели, что $dU = C_V dT$, так как член $p dV$ равен нулю. Но при нагревании при постоянном давлении объем изменяется на величину dV . Мы знаем, что при любом изменении температуры внутренняя энергия U изменяется. Вопрос в том, изменяется ли U за счет изменения объема.

Как мы говорили, Джоуль установил, что при свободном расширении газа без совершения работы его температура не изменялась. Схема этого опыта показана на рис. 8.2. Две колбы, соединенные вентилем, помещены в водяную баню. Газ в левой колбе находится под высоким давлением, а в правой колбе давление равно нулю или насколько возможно близко к нулю. Затем клапан открывают, и газ течет слева направо, пока давление в колбах не станет одинаковым. Главный результат состоял в том, что температура водяной бани не изменилась. Следовательно, между колбами и водой нет теплового взаимодействия. Поскольку стенки колб сделаны из жесткого материала, то вне системы не происходит никаких смещений, поэтому работа равняется нулю. Так как и δq , и δw равны нулю, то, согласно уравнению (1), полная энергия системы не могла измениться. Поскольку ни положение, ни скорость системы не изменились, нулевое изменение полной энергии E означает нулевое

изменение внутренней энергии U . Но ясно, что давление и объем газа изменились. Многочисленные эксперименты при различных начальных значениях давления, объема и температуры всегда давали тот же результат: температура и внутренняя энергия не изменяются после расширения. Таким образом, существует широкая область значений давления и объема, отвечающая одному и тому же значению внутренней энергии. Отсюда следует, что внутренняя энергия U не зависит от давления и объема, а зависит только от температуры.

Джоуль ясно понимал, какая ошибка возможна в этом эксперименте. Теплоемкость газа слишком мала по сравнению с теплоемкостью сосуда и водяной бани. Поэтому достаточно большое изменение температуры газа будет приводить к гораздо меньшему изменению температуры водяной бани. Хотя термометры Джоуля были способны зарегистрировать изменения температуры порядка $0,01^\circ\text{C}$, он понимал, что постоянство температуры газа нельзя считать полностью доказанным. Позднее совместно с Кельвином он выполнил эксперимент, который обошел проблему малой теплоемкости газа. При изучении известного процесса Джоуля — Кельвина (иногда его называют процессом Джоуля — Томсона)¹⁾ были получены такие же результаты, как и в только что описанном опыте: для большинства газов при обычных температурах и давлениях внутренняя энергия U зависит с большой точностью только от температуры. В пределе, когда давление стремится к нулю, это утверждение выполняется точно. Более того, с помощью формализма, разработанного Кельвином и Клаузиусом, можно показать, что этот вывод полностью справедлив для любого газа, подчиняющегося уравнению состояния идеального газа $pV = RT$. Поэтому мы будем полагать в дальнейшем, что любое изменение внутренней энергии идеального газа *полностью* отражается в изменении его температуры. Следует помнить, что сказанное строго справедливо в том случае, когда поведение газа точно описывается уравнением $pV = RT$.

Конечный результат этого довольно длинного рассуждения состоит в том, что мы можем заменить в уравнении (10) dU на $C_v dT$, даже если это уравнение относится к процессу, происходящему с изменением объема. Иначе говоря, так как внутренняя энергия идеального газа U зависит только от температуры, изменение U для любого процесса можно представить в виде некоторого коэффициента, умноженного на изменение температуры. Этот множитель точно равен теплоемкости при постоян-

¹⁾ Имеется в виду изменение температуры газа при его необратимом адиабатическом расширении, обязанное отклонению реальных газов от идеальности и используемое в криогенной технике для охлаждения и сжижения газов. — *Прим. ред.*

ном объеме C_V . Таким образом, выражение (10) для одного моля идеального газа принимает вид

$$\delta q = C_V dT + p dV. \quad (11)$$

Теперь вспомним, что для одного моля идеального газа $pV = RT$. Поэтому при постоянном p можно написать

$$d(pV) = p dV = d(RT) = R dT. \quad (12)$$

Подстановка в (11) дает

$$\delta q = C_V dT + R dT = (C_V + R) dT. \quad (13)$$

Определим молярную теплоемкость при постоянном объеме так:

$$C_p \equiv \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_p = C_V + R. \quad (14)$$

Таким образом, молярная теплоемкость при постоянном давлении любого газа, подчиняющегося уравнению $pV = RT$, больше молярной теплоемкости при постоянном объеме на универсальную газовую постоянную R , которая равна 8,314 Дж/(моль·К), или 1,986 кал/(моль·К). Это очень полезное соотношение справедливо только для газов и строго выполняется только для газов, подчиняющихся уравнению $pV = RT$. Однако оно является довольно хорошим приближением для многих газов, поведение которых заметно отличается от идеального. Ясно, что для жидкостей и твердых тел разность между C_p и C_V должна быть много меньше R , потому что объем очень слабо зависит от температуры. Эти конденсированные вещества очень мало расширяются при повышении температуры. Следовательно, при нагревании они почти не совершают работы против внешнего давления и член $p dV$ в (11) очень мал. В случае жидкой воды, например, разность $C_p - C_V$ равна только 0,0023 Дж/(моль·К), что составляет около 0,003%. Поэтому мы и могли ранее пренебрегать для жидкой воды разностью между теплоемкостями при постоянном давлении и постоянном объеме.

Прежде чем переходить к другому вопросу, рассмотрим снова уравнение (10):

$$\delta q = dU + p dV.$$

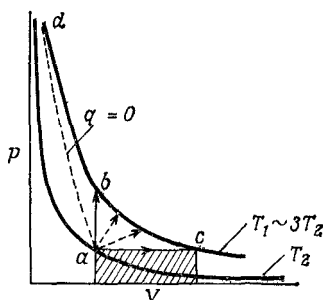
При постоянном давлении можно записать

$$\delta q = dU + d(pV) = d(U + pV). \quad (15)$$

Сумма U и pV встречается столь часто и настолько полезна, что мы дадим ей специальное название и обозначение. По определению величина

$$H = U + pV$$

Рис. 8.3. Различные способы нагревания воздуха. Существует множество путей, приводящих к нагреванию газа. Чаще всего встречаются адиабатическое нагревание (работа без теплообмена, ad), нагревание при постоянном объеме (теплообмен без работы, ab) и нагревание при постоянном давлении (одновременно имеет место теплообмен и совершение работы, ac).



<i>Путь</i>	<i>Процесс</i>
ab (изохора)	При постоянном объеме ($w=0$)
ac (изобара)	При постоянном давлении ($w>0$)
ad (адиабата)	Без передачи теплоты ($q=0$)

называется **энтальпией** системы. Энтальпия H играет ту же роль в процессах при постоянном давлении, какую внутренняя энергия играет в процессах при постоянном объеме. Для нагревания при постоянном объеме $C_V \equiv (\delta q/dT)_V = (\partial U/\partial T)_V$, а для нагревания при постоянном давлении $C_p \equiv (\delta q/dT)_p = (\partial H/\partial T)_p$. Эти соотношения справедливы для любого вещества. В случае *идеального газа*

$$dU = C_V dT, \quad (16)$$

и

$$dH = C_p dT \quad (17)$$

для *любого* процесса, независимо от того, являются ли объем или давление постоянными.

Поучительно рассмотреть различие между процессами нагревания идеального газа при постоянном давлении и постоянном объеме с помощью p - V -диаграммы. На рис. 8.3 изображены две изотермы. Ясно, что T_1 больше T_2 . Вначале состояние газа соответствует точке a , где его температура равна T_2 . Нагревая газ при постоянном объеме, мы двигаемся вдоль **изохоры** (пути при постоянном объеме) в точку b на изотерме T_1 . Изотермы T_1 можно также достигнуть нагреванием при постоянном давлении, двигаясь вдоль **изобары** (пути при постоянном давлении) в точку c . Так как внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, имеем $U_b = U_c$ и $U_b - U_a = U_c - U_a$. Таким образом, изменение внутренней энергии вдоль обоих путей одно и то же. Более того, поскольку $pV = RT$ на каждой изотерме, имеем $U_b + p_b V_b = U_c + p_c V_c = H_b = H_c$, т. е. изменение энтальпии также одно и то же вдоль обоих путей. Но при изменении состояния газа вдоль изобары (линии постоянного давления) газ совершает работу, количество которой равно заштрихованной площади под отрезком ac . Для выполнения этой работы необходима энергия, которая поступает в виде дополни-

тельного количества теплоты; именно поэтому удельная теплоемкость при постоянном давлении больше теплоемкости при постоянном объеме. Вдоль изохоры (линии постоянного объема) газ никакой работы, конечно, не совершает.

Заметим, что существует бесчисленное множество различных путей от точки a на изотерме T_2 к изотерме T_1 . Некоторые из них указаны штриховыми линиями на рис. 8.3. При изменении состояния вдоль любого пути справа от ab газ будет совершать некоторую работу, и количество теплоты, необходимое для повышения температуры до T_1 , будет больше, чем для пути ab , на величину, равную выполненной работе (площади под кривой, изображающей изменение состояния). Для любых путей слева от ab результирующая работа будет выполнена *над* газом. Эта работа увеличивает энергию газа и, следовательно, уменьшает количество теплоты, необходимое для повышения температуры до T_1 . Особый интерес представляет адиабатическая траектория, вдоль которой вообще не происходит процесса теплообмена. Вся энергия, необходимая для повышения температуры, обеспечивается за счет работы. Эта траектория на рис. 8.3 отмечена надписью $q = 0$. К рассмотрению ее характеристики мы и перейдем.

РАБОТА БЕЗ ТЕПЛООБМЕНА — АДИАБАТИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И СЖАТИЕ

Теперь мы можем провести очень важный расчет с помощью уравнения (11), представляющего собой первое начало для одного моля газа при условии, что его положение, скорость, фазовый и химический состав не меняются. Запишем еще раз это выражение для лучшего запоминания:

$$\delta q = C_V dT + p dV.$$

Помните, что оно строго справедливо только для газа, подчиняющегося уравнению $pV = RT$ и не выполняющего никакой другой работы, кроме работы, затрачиваемой на расширение. Рассмотрим, что будет происходить в случае адиабатического расширения или сжатия, т. е. в отсутствие какого-либо теплового взаимодействия. Для таких процессов $\delta q = 0$, и из (11) тогда следует

$$\delta w = p dV = -C_V dT. \quad (18)$$

Это выражение подобно (9), но там мы требовали постоянства объема. Теперь мы отказались от этого требования, поскольку для идеального газа $dU = C_V dT$, даже если его объем изменяется. В случае большого изменения можно проинтегри-

ровать уравнение (18) (считая теплоемкость C_V постоянной):

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = -C_V (T_2 - T_1). \quad (19)$$

Заметьте, что для нахождения работы мы обошлись без вычисления интеграла $\int_{V_1}^{V_2} p dV$. Вычислить его довольно трудно, так как в течение процесса давление p изменяется. Как мы видим из (19), нам нужно знать только начальную и конечную температуру и теплоемкость при постоянном объеме. Таким образом, величина работы, выполненной при адиабатическом расширении, определяется исключительно изменением температуры и теплоемкостью.

Вскоре мы используем этот результат, а пока преобразуем соотношение (18). Заменим p на $R\dot{T}/V$, как мы делали раньше:

$$\frac{RT}{V} dV = -C_V dT. \quad (20)$$

Чтобы проинтегрировать это соотношение, нужно знать, как T зависит от V . Но можно разделить обе части на T :

$$\frac{R dV}{V} = -\frac{C_V dT}{T}. \quad (21)$$

Обе части этого уравнения очень похожи на выражение для работы изотермического расширения, которое мы проинтегрировали в гл. 4:

$$\delta W = p dV = RT \frac{dV}{V}.$$

Как было показано выше, интегрирование этого выражения в пределах от начального до конечного объема дает следующий результат:

$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(где $\ln$ означает натуральный логарифм). Мы получили такую формулу потому, что R и T — постоянные величины. Левая часть уравнения (21) имеет точно такой же вид: отношение dV/V , умноженное на постоянную R . В правой части мы имеем аналогичное выражение: отношение dT/T , умноженное на константу C_V . Поэтому интегрирование обеих частей уравнения (21) дает

$$R \ln \frac{V_2}{V_1} = -C_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (22)$$

Из этого результата следует важный вывод: для адиабатического процесса в идеальном газе отношение конечного и начального объемов целиком определяется отношением конечной и начальной температур и не зависит от давления (мы используем этот факт позже). Разделим обе части (22) на C_V и вспомним, что $n \ln x = \ln x^n$; тогда получим

$$\ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{R/C_V} = - \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{T_1}{T_2}. \quad (23)$$

Применим операцию потенцирования к обеим частям; это дает

$$\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{R/C_V} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (24)$$

или после простого преобразования

$$T_1 V_1^{R/C_V} = T_2 V_2^{R/C_V}. \quad (25)$$

Так как выбор состояний 1 и 2 совершенно произволен, соотношение (25) справедливо для любых двух состояний, связанных адиабатическим процессом. Таким образом, мы можем записать известное соотношение для адиабатического процесса в идеальном газе:

$$TV^{R/C_V} = \text{const.} \quad (26)$$

Если использовать уравнение состояния идеального газа $pV = RT$, соотношение (17) $C_p - C_V = R$ и ввести величину $\gamma = C_p/C_V$ (коэффициент Пуассона. — *Ред.*), то из уравнения (26) можно получить соотношения

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.}, \quad (27)$$

$$pV^{\gamma} = \text{const.}, \quad (28)$$

$$Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{const.} \quad (29)$$

Эти три соотношения дают связь между параметрами идеального газа в адиабатическом процессе.

Мы получили ряд соотношений, характеризующих поведение идеального газа в процессах различного типа. Они сведены в табл. 8.1. Заметим, что для идеального газа соотношение $pV = RT$ строго выполняется, и первые три соотношения в таблице следуют из него. Последние три соотношения для адиабатического процесса нельзя получить только из уравнения $pV = RT$; для их вывода требуется также первое начало. Подразумевается, хотя мы это и не оговаривали каждый раз, что все процессы протекают достаточно медленно, так что газ является однородным и может быть охарактеризован одним значением температуры и одним значением давления в любой момент времени. В противном случае мы не можем использовать уравне-

ние $pV = RT$. Условие однородности обычно может выполняться, только если расширение газа происходит сравнительно медленно, из-за того что газ преодолевает сопротивление и, следовательно, совершает работу. Таким образом, условие однородности по существу эквивалентно условию обратимости, рассмотренному ранее.

Таблица 8.1. Соотношения между p , V и T для идеального газа в процессах, когда один из параметров остается постоянным

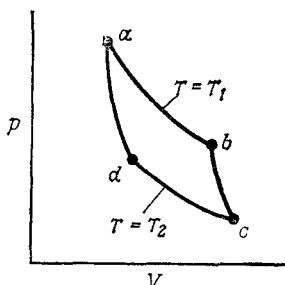
Процесс		Соотношение
Постоянная температура ($dT = 0$)		$pV = \text{const}$
Постоянное давление ($dp = 0$)		$V/T = \text{const}$
Постоянный объем ($dV = 0$)		$p/T = \text{const}$
Адиабатический ($q = 0$)		$pV^\gamma = \text{const}$
То же		$TV^{\gamma-1} = \text{const}$
»		$Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{const}$

ЦИКЛ КАРНО С НОВОЙ ТОЧКИ ЗРЕНИЯ

Теперь можно вновь рассмотреть цикл Карно в свете первого начала и дополнить анализ, начатый в гл. 6. Вспомним, что цикл Карно состоит из следующей последовательности процессов: 1) изотермического ($dT = 0$) расширения при высокой температуре T_1 ; 2) адиабатического ($\delta q = 0$) расширения, при котором температура понижается от T_1 до T_2 ; 3) изотермического сжатия при T_2 и 4) адиабатического сжатия, при котором температура повышается от T_2 до T_1 . Изобразим снова этот цикл на p — V -диаграмме (рис. 8.4). Предположим, что наша система состоит из одного моля идеального газа с уравнением состояния $pV = RT$.

Цикл начинается из точки a расширением газа вдоль изотермы T_1 от a до b . В процессе этого расширения газ находится в контакте с резервуаром T_1 , который поддерживает его температуру постоянной. Для этого процесса из первого начала (10) интегрированием получаем

$$\begin{aligned}
 Q_{ab} &= (U_b - U_a) + W_{ab} = C_V(T_b - T_a) + \int p dV = \\
 &= 0 + \int_{V_a}^{V_b} RT_1(dV/V) = RT_1 \ln(V_b/V_a) = W_{ab}. \quad (30)
 \end{aligned}$$



По часовой стрелке: Теплота поглощается $a \rightarrow b$
 Теплота отдается $c \rightarrow d$
 Работа производится
 Против часовой стрелки: Теплота поглощается $d \rightarrow c$
 Теплота отдается $b \rightarrow a$
 Работа потребляется

Рис. 8.4. Цикл может совершаться в двух направлениях.

Последнее выражение для работы, выполненной газом в процессе изотермического расширения, совпадает с полученным нами в гл. 4. Поскольку температура постоянна, внутренняя энергия не изменяется. Поэтому работа газа равна поглощенному количеству теплоты.

Следующий этап цикла — адиабатическое расширение от b до c , в течение которого газ не испытывает никакого теплового взаимодействия и температура его понижается до T_2 . На этом этапе первое начало дает

$$\begin{aligned} Q_{bc} &= (U_c - U_b) + W_{bc}, \\ 0 &= C_V (T_c - T_b) + W_{bc}, \\ W_{bc} &= -C_V (T_c - T_b) = C_V (T_1 - T_2). \end{aligned} \quad (31)$$

Таким образом, работа, совершенная газом в процессе адиабатического расширения, равна произведению молярной теплоемкости при постоянном объеме C_V на изменение температуры $(T_1 - T_2)$. Именно эту адиабатическую работу мы не могли вычислить, когда рассматривали цикл Карно в первый раз. Карно сам был в таком же положении, не располагая первым началом.

Следующий этап цикла — изотермическое сжатие от c до d . Результат полностью аналогичен (30):

$$Q_{cd} = RT_2 \ln \frac{V_d}{V_c} = W_{cd}. \quad (32)$$

Заметим, что и теперь W_{cd} представляет собой работу, выполненную системой. Но теперь она отрицательна, так как объем системы уменьшается, т. е. среда выполняет работу над систе-

мой. Вычисление дает правильные знаки, так как V_d меньше V_c , а логарифм числа V_d/V_c , меньшего единицы, всегда отрицателен.

Заключительный этап цикла — адиабатическое сжатие от d до a . Аналогично (31) можно записать

$$W_{da} = -C_V(T_a - T_d) = -C_V(T_1 - T_2). \quad (33)$$

Работа, выполненная системой, опять отрицательна, так как газ сжимается (т. е. над ним совершается работа) средой. Правая часть выражения (33) отражает это: $(T_1 - T_2)$ и C_V положительны, поэтому отрицательный знак остается.

Полная работа, выполненная системой за цикл, очевидно, равна сумме работ на каждом шаге:

$$W_{\text{рез}} = W_{ab} + W_{bc} + W_{cd} + W_{da}. \quad (34)$$

Из (31) и (33) мы видим, что работы на адиабатических участках W_{bc} и W_{da} равны по величине и противоположны по знаку. Поэтому их сумма равна нулю. Следовательно, результирующая работа равна просто сумме работ на изотермических участках W_{ab} и W_{cd} . (Теперь мы доказали то, что были вынуждены предположить в гл. 6.) Используя (30), (32) и (34), получаем

$$W_{\text{рез}} = RT_1 \ln \frac{V_b}{V_a} + RT_2 \ln \frac{V_d}{V_c}. \quad (35)$$

Обычно наибольший интерес представляет отношение произведенной работы (которую мы получаем от машины) к количеству теплоты, поглощенному от высокотемпературного нагревателя (которое определяет наши затраты на топливо). Это отношение называют коэффициентом полезного действия (КПД). Из соотношения (30) видно, что количество тепла Q_{ab} , поглощенное от высокотемпературного резервуара, равно работе изотермического расширения, т. е. $RT_1 \ln (V_b/V_a)$. Поэтому для КПД имеем формулу

$$\frac{W_{\text{рез}}}{Q_1} = \frac{RT_1 \ln (V_b/V_a) + RT_2 \ln (V_d/V_c)}{RT_1 \ln (V_b/V_a)}, \quad (36)$$

где мы написали Q_1 вместо Q_{ab} , чтобы подчеркнуть, что тепло поглощается из резервуара при температуре T_1 .

Вернемся к соотношению (22), полученному при анализе адиабатического процесса:

$$R \ln (V_2/V_1) = -C_V \ln (T_2/T_1) = C_V \ln (T_1/T_2).$$

Оно показывает, что отношение начального и конечного объемов идеального газа при адиабатическом расширении определяется только отношением температур. В рассматриваемом цикле

начальные и конечные температуры на обоих адиабатических участках равны либо T_1 , либо T_2 . Поэтому

- а) Для участка bc : $C_V \ln(T_2/T_1) = R \ln(V_b/V_c)$,
 б) Для участка da : $C_V \ln(T_2/T_1) = R \ln(V_a/V_d)$. (37)

Отсюда получаем

$$V_b/V_c = V_a/V_d, \quad (38)$$

или

$$V_b/V_a = V_c/V_d. \quad (39)$$

Поэтому, учитывая соотношение $\ln V_d/V_c = -\ln V_c/V_d$ и сокращая подобные члены в числителе и знаменателе, окончательно имеем

$$\frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (40)$$

Эта простая, но знаменитая формула утверждает, что отношение работы, полученной от машины, действующей между высокотемпературным и низкотемпературным резервуарами, к количеству теплоты, поглощенному из высокотемпературного резервуара, равно отношению разности температур резервуаров к температуре высокотемпературного резервуара. (Заметьте, насколько экономна математическая запись. То, что в формуле (40) выражено с помощью 9 знаков, потребовало при словесном выражении длинного предложения из 27 слов.) Хотя окончательное выражение является простым и коротким, его вывод был длинным и, возможно, утомительным. (При желании читатель может принять на веру справедливость выражения (40).) Логика его вывода неоднократно проверялась очень многими людьми, а его следствия много раз подтверждались экспериментально, поэтому не может быть никаких сомнений в том, что это замечательное выражение отражает фундаментальное свойство реального мира. В самом деле, выражение (40) включает нулевое начало (существование температуры) и первое начало (сохранение энергии). То, что оно связано со вторым началом, мы вскоре увидим.

Кроме двух начал термодинамики, наш вывод формулы (40) опирался на некоторые другие важные допущения и ограничения. Мы предположили, что рабочим телом в тепловой машине является идеальный газ, подчиняющийся уравнению состояния $pV = RT$. (Напомним, что температура в (40) — это температура, которая входит в это уравнение состояния, т. е. температура, измеренная по шкале идеального газового термометра или абсолютной шкале, — температура по Кельвину. Нельзя использовать просто любую температуру и ожидать при этом, что выражение (40) будет иметь смысл.) Мы предположили также, что каждый этап цикла совершается обратимым образом. Последнее

ограничение означает, что отсутствует механическое трение и любой теплообмен происходит при бесконечно малой разности температур, а следовательно, бесконечно медленно. Это означает также, что цикл можно проходить в любом направлении. При движении по часовой стрелке на $p - V$ -диаграмме работа совершается, а тепло поглощается из высокотемпературного резервуара и отдается в низкотемпературный резервуар. При движении против часовой стрелки работа потребляется, а тепло поглощается при низкой температуре и отдается при высокой. Выражение (40) справедливо независимо от направления обхода цикла. Наконец, заметим, что формула (40) выведена для очень частного цикла, состоящего из двух изотермических и двух адиабатических процессов.

Если иметь в виду все эти ограничения и допущения, то может показаться странным, что мы придаем такое значение выражению (40). Но так можно подумать, только забыв о гениальной идее Карно. Карно не мог полностью рассчитать количество суммарной работы, выполненной в его идеальном цикле, но смог показать, как мы видели в гл. 6, что при использовании *любого* рабочего тела КПД будет одинаков, в противном случае был бы возможен поток теплоты от холодного тела к горячему. Более того, по той же причине никакой другой цикл не может иметь больший КПД, т. е. давать больше работы на единицу количества теплоты, поглощенного при высокой температуре. Короче говоря, выражение (40) представляет *максимально возможный КПД* для любой мыслимой машины, которая поглощает теплоту при T_1 и отдает ее при T_2 .

Запишем это утверждение следующим образом:

$$\frac{W}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (41)$$

Последнее соотношение означает, что КПД *любой* тепловой машины, действующей между двумя тепловыми резервуарами — высокотемпературным (нагревателем) и низкотемпературным (холодильником), — не может быть больше отношения разности температур резервуаров к температуре горячего резервуара. Последнее утверждение является одной из возможных формулировок второго начала термодинамики. Как мы показали, она эквивалентна утверждению, что теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому. Такое утверждение также является формулировкой второго начала. Впервые она была использована Карно, но в той форме, которую мы привели, ее обычно называют *формулировкой Клаузиуса*.

Третья эквивалентная формулировка второго начала, известная как формулировка Кельвина — Планка, утверждает, что не существует такого циклического процесса, *единственным* резуль-

татом которого является поглощение теплоты из нагревателя и совершение работы. Это утверждение также было предвосхищено Карно, который пришел к выводу, что для выполнения работы непрерывно действующая машина должна отдавать тепло холодильнику, а не только поглощать его из нагревателя. Итак, можно сказать, что выражение (40) является явной формулировкой второго начала, которая неявно опирается также на нулевое и первое начала. Как мы увидим в следующей главе, достоинство такой формулировки не только в ее краткости.

В заключение этой главы приведем одно полезное видоизменение формулы (40). При ее выводе мы определяли отношение выполненной работы к количеству теплоты, поглощенному от высокотемпературного нагревателя, т. е. величину W/Q_1 . Можно также вычислить отношение работы к количеству теплоты, отданному низкотемпературному холодильнику, т. е. W/Q_2 . Сделав соответствующие замены и повторив последовательность этапов, начиная с выражения (34), можно получить

$$\frac{W}{Q_2} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_2}. \quad (42)$$

К такому соотношению можно было прийти и исходя из соображений симметрии. Благодаря их симметричности выражения (41) и (42) легко запомнить. Обычно нас интересует отношение работы и величины теплообмена с низкотемпературным резервуаром, когда работа совершается для охлаждения чего-либо, т. е. когда цикл проходится против часовой стрелки и машина используется как холодильник. В этом случае Q_2 есть то, что мы «получаем», а W — то, что мы «платим», поэтому выражение (42) часто записывают в перевернутом виде:

$$\frac{Q_2}{W} \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (43)$$

Отношение, Q_2/W называется **холодильным коэффициентом**.

Заметим, что КПД тепловой машины W/Q_1 , согласно (41), не может быть больше единицы. Можно убедиться в этом, перебрав несколько комбинаций T_1 и T_2 . Поскольку T_1 больше T_2 ,



*Коль выбрать инструмент умно —
Он даст прохладу иль тепло.*

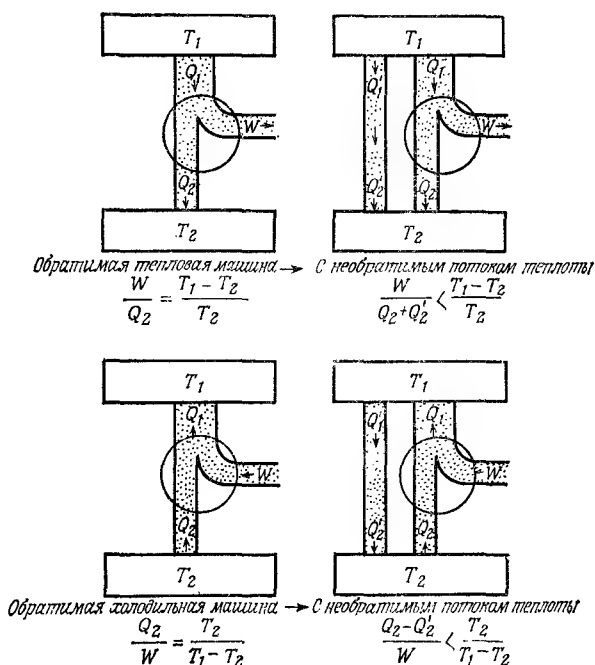


Рис. 8.5. Необратимая утечка теплоты приводит к уменьшению КПД.

знаменатель в правой части должен быть больше числителя. Для отношения W/Q_2 такого ограничения нет. Перебрав несколько различных комбинаций T_1 и T_2 , вы убедитесь, что можно получить любое значение (как много меньше, так и много больше единицы) при соответствующем выборе T_1 и T_2 .

Обратим теперь неравенство (42), учитывая, что при этом необходимо поменять знак неравенства; тогда мы получим следующий результат, который, возможно, покажется вам странным:

$$\frac{Q_2}{W} \geq \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (44)$$

Это неравенство справедливо, хотя на первый взгляд оно противоречит выражению (43), так как в нем стоит обратный знак. Различие заключается в том, что неравенства (41) и (44) выполняются для *тепловой машины*, которая проходит цикл по часовой стрелке на p — V -диаграмме, поглощает тепло при T_1 и отдает его при T_2 . Неравенство (43) записано для *холодильной машины*, которая проходит цикл против часовой стрелки на p — V -диаграмме, поглощает тепло при T_2 и отдает его при T_1 .

С помощью соображений такого типа, какие использовал Карно для доказательства максимальности КПД, легко пока-

зять, почему неравенство (44) справедливо для тепловой машины, а (43) — для холодильной машины. В случае тепловой машины любое количество теплоты, передающееся непосредственно от T_1 к T_2 и не проходящее через машину (тепловой поток к холодному резервуару), будет увеличивать Q_2 без изменения W . Поэтому отношение W/Q_2 будет меньше своего максимального теоретического значения $(T_1 - T_2)/T_2$. Таким образом, Q_2/W будет больше, чем $T_2/(T_1 - T_2)$. В холодильной машине любые *естественные* дополнительные вклады в Q_2 (утечка от T_1 к T_2) будут *уменьшать* полезную передачу тепла от Q_2 к T_2 . Поэтому Q_2/W будет меньше своего максимально возможного значения $T_2/(T_1 - T_2)$. Рассмотренная ситуация представлена на рис. 8.5. Ширина изображенных каналов соответствует относительной величине тепловых потоков.

Это рассуждение может показаться громоздким и неуклюжим. Но если проделать некоторые простые выкладки, легко убедиться, что последовательность аргументов очень проста и логична и в то же время сохраняет строгость. Многие, однако, считают, что при формулировке фундаментальных физических законов следует использовать более изящные приемы, не прибегая к таким искусственным конструкциям, как работающие без трения тепловые и холодильные машины. Такие люди предпочитают математические построения, которые, возможно, более изящны, но гораздо дальше отстоят от нашего повседневного опыта. Чарли вообще не понравились бы такие приемы. Тем не менее рассмотрим некоторые из таких построений в двух последних главах.

ПРИМЕР

Айсберг массой 10^{10} кг дрейфует в Гольфстриме, температура воды которого 22°C . Какую максимальную работу может произвести тепловая машина, использующая Гольфстрим как нагреватель и айсберг как холодильник, за время, пока айсберг не растает? Температуру айсберга считайте равной 0°C .

1. При плавлении 1 кг льда поглощается около 80 ккал тепла. В одной килокалории содержится 4186 Дж. Следовательно, тающий айсберг может поглотить $4186 \cdot 80 \cdot 10^{10}$ Дж, т. е. $3,35 \cdot 10^{15}$ Дж.

2. В соответствии с правилом тепловой машины (ПТМ) (неравенство (41)) максимальная работа W , которая может быть совершена машиной, отдавшей количество теплоты Q_2 при температуре T_2 , определяется формулой

$$W = Q_2(T_1 - T_2)/T_2.$$

Заметим, что нам дано количество теплоты Q_2 , отданное холодильнику при температуре T_2 .

3. В нашем случае $T_2 = 273 \text{ К}$ — точка таяния льда. Температура источника T_1 равна 22°С , или 295 К . Поэтому $W = Q_2 \cdot (295 - 273)/273 = Q_2 \cdot 0,08 = 3,35 \cdot 10^{15} \cdot 0,08 = 2,68 \times 10^{14} \text{ Дж}$. Такую работу производит современная электростанция мощностью 1000 мегаватт (1 млн. кВт) примерно за три дня.

КРАТКИЙ ВЫВОД

В конце предыдущих глав мы давали сводку важнейших положений. Из материала, приведенного в этой главе, вытекает столько важных следствий, что им посвящена вся следующая глава. Мы включим в нее также материал предыдущих глав, содержащий необходимые предпосылки проведенного здесь рассмотрения.

УПРАЖНЕНИЯ

* 1. 10 кмоль идеального газа нагреваются от 400 К до 800 К . Начальное давление равно 2 атм. Определите необходимое количество теплоты и конечное давление и объем:

- а) для нагревания при постоянном объеме;
- б) для нагревания при постоянном давлении.
- в) Сколько работы совершает газ в каждом случае? Считайте, что $C_V = 4R$.

* 2. Объем 1 кмоль идеального газа, у которого $C_p = 5R$, при сжатии при постоянном давлении 5 атм уменьшается в 4 раза. Начальная температура равна 500 К .

- а) Сколько выделяется теплоты?
- б) Сколько требуется работы?
- в) Какое количество теплоты необходимо для возвращения газа к начальному объему при постоянной температуре, достигнутой в результате сжатия?

* 3. В двигателе Дизеля на этапе сжатия воздух при давлении 1 атм и температуре 27°С сжимается до $1/25$ своего объема. Считайте сжатие адиабатическим и $C_V = 2R$.

- а) Какую работу необходимо затратить для сжатия 1 моль?
- б) Каковы конечные значения температуры и давления?

* 4. Изобретатель утверждает, что создал двигатель, который потребляет теплоту со скоростью 250 ккал/с при температуре 600 К , отдает теплоту при $T = 300 \text{ К}$ и развивает мощность 875 л. с. ($1 \text{ л. с.} = 745,7 \text{ Вт}$). Оправдано ли экономически производство такого двигателя?

5. Холодильная машина Карно действует между резервуарами с температурами 0 и 100°С .

а) Сколько теплоты (в Дж) отдается высокотемпературному резервуару, если из низкотемпературного резервуара поглощается 1000 Дж?

б) Чему равен холодильный коэффициент?

6. Айсберг массой 10^8 кг, имеющий однородную температуру 0°C , плавает в океанской воде с температурой 10°C .

а) Сколько работы может произвести тепловая машина, использующая океан в качестве нагревателя и тающий айсберг как холодильник, если вся теплота, необходимая для плавления льда, является тепловым сбросом машины?

б) Сколько воды можно испарить в котле за счет этой работы, если использовать ее в холодильной машине для перекачки теплоты из окружающего океана в котел с температурой 100°C ? Теплота плавления льда 80 кал/г, а теплота испарения воды 540 кал/г.

7. В домашнем холодильнике поддерживается температура 0°C , а в комнате, где он стоит, температура 25°C . Утечка теплоты из теплой комнаты внутрь холодильника составляет $8 \cdot 10^6$ Дж в сутки, что достаточно для плавления примерно 24 кг льда. Эта теплота должна быть удалена из холодильника, чтобы поддерживать в нем температуру 0°C .

а) Какая мощность (в ваттах) потребовалась бы для работы холодильника, если бы он был идеальной холодильной машиной Карно?

б) Что дешевле использовать в холодильнике: лед или электроэнергию (в случае идеальной холодильной машины Карно), если стоимость льда 4 цента за 1 кг, а электроэнергии — 10 центов за 1 кВт·ч.

8. 155-миллиметровая гаубица со стволом длиной 2 м заряжается порохом массой 1 кг, который занимает 20 см длины ствола. Масса снаряда 2 кг. При выстреле порох превращается в газ с температурой 2400 К практически мгновенно, т. е. до того, как снаряд начинает двигаться. Считайте, что молекулярная масса газа равна 30 , его удельная теплоемкость при постоянном объеме равна $3R$ и газ расширяется адиабатически.

а) Какова начальная скорость снаряда?

б) Как высоко он может подняться при строго вертикальном выстреле?

9. Внутреннюю энергию некоторого газа можно записать в виде $U = A + BpV$, где A и B — постоянные. При адиабатическом расширении величина pV^n остается постоянной. Найдите C_V , C_p и n , если газ подчиняется уравнению $pV = RT$. Выразите ответ через A , B и R . (Приравняйте выражения для dU , полученные из первого начала и из приведенного выражения.)

10. Двигатель домашнего холодильника потребляет в среднем 100 Вт электроэнергии, если его внутренняя температура

7°C , а температура в комнате 27°C . Дверной выключатель, включающий лампочку внутри холодильника, сломался, и лампочка продолжает гореть при закрытой двери. Потребляемая мощность при этом возросла до 105 Вт. Считайте, что полный холодильный коэффициент в 2 раза меньше, чем у идеальной машины Карно. Какова мощность электрической лампочки? Считайте, что вся мощность лампочки рассеивается в виде тепловой энергии внутри холодильника.

11. Один моль идеального газа, первоначально находившийся в состоянии p_0 , T_0 и V_0 , проходит следующий цикл: изотермическое расширение от a до b , при котором объем удваивается; увеличение давления при постоянном объеме от b до c ; сжатие при постоянном давлении, возвращающее газ в исходное состояние. Пусть $C_V = 2R$.

- а) Определите p , V и T в точках b и c через R , T_0 и V_0 .
- б) Изобразите цикл на $p - V$ -диаграмме.
- в) Определите Q и W для каждого этапа и КПД цикла для движения по часовой стрелке. Выразите результаты через R и T_0 .

12. Солнечный водонагреватель повышает температуру 200 л воды от 27 до 47°C . Предположим, что такое же количество теплоты поглощает при 600 К тепловая машина, КПД которой составляет 40 % от КПД машины Карно и которая выбрасывает отработанную теплоту при 300 К. Если обратить полезную работу этой машины в электрическую энергию с КПД 90 %, а полученную электрическую энергию рассеять на сопротивлении, нагревающим воду, то сколько воды можно нагреть от 27 до 47°C ?

9. ИТАК, ЧТО НАМ ИЗВЕСТНО?

На первых этапах истории развития науки о теплоте прогресс был довольно медленным. Одна глава нашего краткого изложения охватывала несколько веков истории. Описание достижений первой половины XIX в. заняло у нас три главы. Это означает, что после 1800 г. произошло очень многое. Поэтому уместно дать краткий обзор состояния термодинамики, которого она достигла в результате работ Кельвина и Клаузиуса. Мы не будем повторять в точности их рассуждения, но сохраним их основные идеи и положения. С тех пор к ним добавилось мало нового.

1. Системы, состояния и параметры. Та часть реального мира, которую мы изучаем и объясняем, называется *системой*. *Состояние* системы определяется конкретным набором значений ее *параметров* (или функций состояния)—таких величин, как давление, объем, масса, скорость и химический состав. Значения параметров суть просто числа, определяемые с помощью точно установленных операций измерения. Связанные с этими числами размерности определяются характером операции измерения. *Механические параметры*, например, — это такие параметры, которые можно выразить только через массу, длину и время.

2. Температура. Параметр, который определяет степень нагретости системы, называется *температурой*. Термометры обычно указывают температуру благодаря изменению механического параметра, такого, как длина или давление, или электрического параметра, например сопротивления. Но температуру нельзя выразить только через механические или электрические величины. Ее значение всегда зависит от выбора эталонной степени нагретости, каковой могут быть, например, точки замерзания или кипения воды. Таким образом, при учете температуры в описание физических систем добавляется новая размерность. Наиболее широко используемая шкала Цельсия устанавливает значение 0°C для точки замерзания воды и 100°C для точки кипения. Тем-

*Так, что у нас по плану?
Поставить градусник вулкану!*



пературы по абсолютной шкале, или шкале Кельвина, определяются соотношением $T[\text{K}] = t[^\circ\text{C}] + 273,15$. Шкала Фаренгейта устанавливает значение 32° для точки замерзания воды и 212° для точки кипения воды. Абсолютная температура по Фаренгейту называется температурой по шкале Рэнкина и определяется соотношением $T[\text{R}] = t[^\circ\text{F}] + 459,67$. (Для обозначения абсолютной температуры обычно используется прописная буква T .) В настоящее время в качестве стандартной реперной температуры принята тройная точка воды, в которой сосуществуют лед, вода и водяной пар. Ее значение установлено равным $273,16\text{ K}$.

3. Уравнение состояния. Для любого вещества существует соотношение между его параметрами, которое называется *уравнением состояния*. Поведение многих газов приближенно описывается простым уравнением $pV = nRT$, где p — давление, V — объем, T — абсолютная температура, n — число молей (количество газа) и R — универсальная газовая постоянная. Жидкости, твердые тела и плотные газы описываются гораздо более сложными соотношениями.

4. Взаимодействия. Состояние системы изменяется, когда изменяется один или более ее параметров. Если существует взаимно-однозначное соответствие, или корреляция, между измене-



*Клюнет здесь рыба — там звук раздается.
Взаимодействием это зовется*



*Медвежьей шкурой защищен,
Зимой беды не знает он.*

нием состояния системы и изменением состояния среды (или другой системы), то мы говорим, что между системой и средой (или другой системой) существует *взаимодействие*. Взаимодействие осуществляется через границу системы.

5. Теплообмен. Взаимодействие, которое имеет место при приведении в контакт двух систем с различными температурами T_1 и T_2 , называется *тепловым взаимодействием* или *теплообменом*. Конечное количество переданной теплоты обозначается буквой Q или q . Малое количество теплоты обозначается символом δQ или δq . Теплообмен, вообще говоря, уменьшает разность температур $\Delta T = T_1 - T_2$, которая ее вызывает. Если $T_1 > T_2$ и температуры изменяются, то T_1 всегда уменьшается, а T_2 всегда увеличивается. Если тепловое взаимодействие между двумя конечными системами продолжается бесконечно долго, то оно в конце концов приводит к исчезновению разности температур, которая его вызывает. В некоторых случаях результатом теплового взаимодействия может быть не изменение T_1 и T_2 , а изменение состава системы. Могут происходить фазовые изменения — плавление или затвердевание, испарение или конденсация. При изменении химического состава температура также может оставаться постоянной в процессе теплообмена.

6. Изоляторы. Некоторые вещества, помещенные между двумя телами с различной температурой, уменьшают скорость теплообмена. Они называются *теплоизоляторами*. В качестве примера хороших изоляторов можно назвать пробку, мех, перья, пенопласт и объемы, из которых откачан воздух (особенно с отражающими поверхностями).

7. Измерение количества теплоты. Количество переданной теплоты Q измеряется в единицах, которые определяются с помощью стандартного (эталонного) процесса нагревания. *Калория* (15-градусная) — это количество теплоты, которое повышает температуру 1 г воды от 14,5 до 15,5°C. *Британская тепловая единица* (BTU или б. т. е.) равна количеству теплоты, необходи-

мому для повышения температуры 1 фунта воды от 59,5 до 60,5°F. С 1968 г. величина калории и б. т. е. определяется в единицах измерения работы: 1 кал = 4,1860 Дж; 1 б. т. е. = 778,28 фунт-сила-фут.

8. Поток теплоты. Передача теплоты Q происходит в направлении от тела с более высокой температурой T к телу с более низкой температурой. Поэтому долгое время существовало мнение, что механизм теплового взаимодействия состоит в передаче сохраняющейся невесомой жидкости — теплорода; соответственно говорили о потоке тепла от высокотемпературного источника к низкотемпературному стоку. Считалось, что источник теряет или отдает теплоту, а сток получает или поглощает теплоту. Эта терминология и соответствующие образы так прочно укоренились в языке, что они используются до сих пор, хотя породившая их модель давно отвергнута.

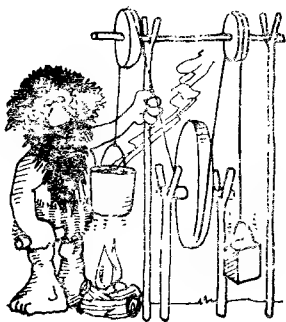
9. Работа. Любое взаимодействие между системой и средой, которое не является тепловым, осуществляется посредством работы. Бесконечно малая работа обозначается символом δW или δw , конечная величина работы обозначается буквой W или w . Самый простой эмпирический способ отличить тепловое взаимодействие от взаимодействия с помощью работы или механического взаимодействия состоит в следующем: нужно проверить, как влияет помещение теплоизолятора между двумя взаимодействующими системами. Если взаимодействие при этом ослабляется, то оно тепловое¹⁾, если нет, то оно осуществляется посредством работы.

10. Виды работы. Существует много видов работы. Все они определяются произведением силы на смещение. Некоторые часто встречающиеся комбинации перечислены в табл. 9.1.

Таблица 9.1. Комбинации сила — смещение для различных видов работы

Вид силы	Переменная, определяющая смещение	δw
F — простая механическая	x — линейное расстояние	$F dx$
p — давление (сила/площадь)	V — объем	$p dV$
mg — гравитационная, действующая на массу m	h — высота	$mg dh$
e — электродвижущая	q — заряд	$e dq$
μ — химический потенциал	n — количество молей (мас а)	μdn

¹⁾ Точнее говоря, если взаимодействие ослабляется при наличии теплоизолятора, то оно включает теплообмен, но при этом может совершаться и работа. — Прим. перев.



*Работой это быть должно:
Груз поднят — вот что налицо.*

11. Взаимозаменяемость работы. Все виды работы свободно превращаются друг в друга, т. е. работа может переходить из одного вида в другой, причем в принципе без потерь. Поэтому работу иногда определяют как любое взаимодействие между системой и средой, *единственным* результатом которого могло бы быть поднятие груза в системе или в среде. Если груз поднимается или мог бы быть поднят в среде, говорят, что система совершает положительную работу над средой.

12. Эквивалентность теплоты и работы. Тщательно выполненные опыты Джоуля показали, что некоторые изменения состояния системы можно осуществить как посредством теплообмена, так и с помощью работы. В таких случаях всегда имеется одно и то же соотношение между количеством теплоты и работой, которые необходимы для того, чтобы вызвать данное изменение, т. е. $W = IQ$, где $I = 4,186$ Дж/кал. Эквивалентность теплоты и работы означает, что ту и другую величину можно измерять в любых принятых единицах. Работу W можно выразить и в калориях, и в джоулях. Теплоту Q также можно выражать в джоулях наряду с калориями. Если теплота и работа измерены в одних и тех же единицах, то их эквивалентность для данного изменения состояния выражается равенством $W = Q$.

13. Энергия и первое начало. Когда экспериментально была доказана эквивалентность теплоты и работы, было сформулировано *первое начало термодинамики*, которое является обобщением принципа сохранения энергии в механических системах, учитывающим тепловые эффекты. Первое начало утверждает: любое изменение полной энергии E системы определяется разностью между количеством теплоты Q , поглощенным системой, и совершенной ею работой W . В символической записи для малого изменения энергии

$$dE = \delta q - \delta w.$$

Для конечных (больших) изменений

$$\Delta E = Q - W.$$

14. Виды энергии. Полная энергия системы E может складываться из нескольких различных видов энергии. Поэтому можно записать

$$dE = mg dh + m d(v^2/2) + dU + \dots,$$

где m — масса, g — ускорение свободного падения, v — скорость, h — высота в гравитационном поле. К этому нужно добавить дополнительные члены, которые соответствуют электрическим, магнитным, химическим эффектам, деформациям и т. п. и необходимы для точного описания процессов в системе. Три выписанных в приведенном выражении члена, с которыми мы чаще всего имеем дело, соответствуют потенциальной энергии гравитационного притяжения, кинетической энергии и *внутренней* энергии. Внутренняя энергия dU представляет собой «новую» для механики величину. Она учитывает тепловые эффекты в реальных механических системах.

15. Внутренняя энергия. Изменения внутренней энергии проявляются в изменениях температуры, фазы и химического состава. Они могут быть вызваны либо теплообменом, либо совершением работы. Можно сказать, что U является единственной формой энергии, которая непосредственно связана с тепловым взаимодействием. Когда два тела А и В, имеющие разные температуры, испытывают тепловое взаимодействие, причем никакой работы не совершается, то более нагретое тело теряет внутреннюю энергию, а менее нагретое получает ее. Используя первое начало, этот процесс теплового взаимодействия можно представить в форме

для системы А с более высокой температурой:

$$\Delta U_A = U_{A_2} - U_{A_1} = Q_{AB} < 0,$$

для системы В с более низкой температурой:

$$\Delta U_B = U_{B_2} - U_{B_1} = -Q_{AB} = Q_{BA} > 0.$$

Таким образом, тепловое взаимодействие можно рассматривать как передачу внутренней энергии от А к В. В этом смысле внутренняя энергия U играет роль, которая приписывалась теплорода (его потоком объясняли тепловое взаимодействие). В теории теплорода считалось, что теплород сохраняется, его нельзя ни создать, ни уничтожить. Внутреннюю энергию системы, как показал Джоуль, можно изменить не только с помощью теплового взаимодействия (теплообмена), но и совершая работу. Поэтому внутреннюю энергию ни в каком смысле нельзя рассматривать как

сохраняющуюся субстанцию. Когда имеет место только теплообмен, внутренняя энергия сохраняется и модель теплорода правильно объясняет все явления. Но ввиду ее ограниченной применимости (только при $W = 0$) нельзя считать, что она полностью отражает истинную природу теплоты.

16. Внутренняя энергия и нагревание при постоянном объеме.

Благодаря наличию прямой тесной связи между Q и U мы можем измерять изменения внутренней энергии U . Вспомним, что, согласно первому началу,

$$dE = \delta Q - \delta w.$$

Если рассматривать простые системы, которые могут совершать работу только за счет изменения объема, т. е. не изменяют своего положения, скорости, химического состава и в которых отсутствуют электрические и магнитные эффекты, то $dE = dU$, и мы можем записать

$$\delta Q = dU + p dV.$$

Выясним, как изменяется T в процессе теплового взаимодействия. Разделим обе части последнего равенства на dT :

$$\delta Q/dT = dU/dT + p dV/dT.$$

Рассмотрим сначала случай постоянного объема: $dV = 0$. Тогда для 1 моль

$$C_V \equiv (\delta Q/dT)_V = (dU/dT)_V,$$

это соотношение определяет C_V — *молярную теплоемкость при постоянном объеме*. (На неизменность объема указывает индекс V .) Оно показывает, что изменение внутренней энергии в процессе при постоянном объеме численно равно произведению теплоемкости при постоянном объеме C_V на изменение температуры dT . Для большинства жидкостей и твердых тел изменение объема ΔV в процессе нагревания очень мало, даже если на объем системы не накладывается никаких ограничений. Для таких систем приближение $dU = C_V dT$ является очень хорошим и в случае изменяющегося объема. Для газов, подчиняющихся уравнению $pV = RT$, внутренняя энергия U зависит только от T и $dU = C_V dT$ для любого процесса, независимо от того, изменяется объем или нет. Поскольку уравнение $pV = RT$ можно считать очень хорошим приближением для многих газов в широком диапазоне параметров, равенство $dU = C_V dT$ также оказывается хорошим приближением для многих процессов.

17. Энтальпия и нагревание при постоянном давлении. Нагревание при постоянном давлении встречается гораздо чаще и играет более важную роль, чем нагревание при постоянном объеме.

Рассмотрим снова систему, которая может выполнять работу только за счет изменения объема и изменять только свою внутреннюю энергию. Для таких систем первое начало выражается соотношением

$$\delta Q = dU + p dV.$$

При постоянном давлении можно написать

$$\delta Q = dU + p dV = d(U + pV) = dH,$$

где $H = U + pV$ — полезная функция состояния, называемая энтальпией. Мы определяем *молярную теплоемкость при постоянном давлении* C_p выражением

$$C_p \equiv (\delta Q/dT)_p = (\partial H/\partial T)_p.$$

Таким образом, энтальпия H играет в процессах при постоянном давлении такую же роль, какую внутренняя энергия U играет в процессах при постоянном объеме. Используя снова уравнение состояния для 1 моль идеального газа, $pV = RT$, получаем

$$\begin{aligned} C_p dT &= dH = d(U + pV) = d(U + RT) = \\ &= dU + R dT = C_v dT + R dT = \\ &= (C_v + R) dT. \end{aligned}$$

Следовательно, $C_p = C_v + R$. Для твердых тел и жидкостей $p dV$ (при постоянном давлении) много меньше, чем $R dT$ (так как dV очень мало). Поэтому разность $C_p - C_v$ для конденсированных фаз много меньше R .

18. Изотермическое нагревание. Теперь рассмотрим нагревание при постоянной температуре. К процессам такого рода относятся таяние льда и кипение воды, но мы ограничимся нагреванием идеального газа, подчиняющегося уравнению $pV = RT$. Мы снова исключаем изменения потенциальной, кинетической, химической, электрической и магнитной энергии, так что первое

С изотермическим нагревом
Наш Чарли здесь имеет дело.



начало (для $dT = 0$) принимает вид

$$\delta Q = dU + p dV = C_V dT + (RT/V) dV = 0 + RT d(\ln V),$$

где $d(\ln V)$ означает малое изменение натурального логарифма объема. Интегрируя это выражение от V_1 до V_2 , получаем

$$Q = RT \ln (V_2/V_1) = W,$$

т. е. при *изотермическом* ($dT = 0$) расширении идеального газа количество теплоты, поглощенное системой, равно работе системы. Кроме того, это выражение показывает, как установил Карно, что для данного отношения V_2/V_1 работа W и, следовательно, поглощенная теплота Q пропорциональны температуре, при которой происходит расширение. Чем выше температура, тем больше величина выполненной работы.

19. Адиабатические процессы. Процессы, в которых отсутствует теплообмен ($\delta Q = 0$), называются *адиабатическими*. В нашем случае $\delta W = p dV$ и $dE = dU$. Первое начало дает (для 1 моль)

$$dU = \delta Q - p dV.$$

Рассмотрим идеальный газ, для которого $pV = RT$ и $dU = C_V dT$. Для адиабатического процесса $\delta Q = 0$ и первое начало принимает вид

$$C_V dT = -p dV = \delta W.$$

Интегрирование в конечных пределах дает

$$C_V (T_2 - T_1) = W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

Таким образом, совершенную работу можно определить, зная T_2 , T_1 и C_V . Но если нам известны значения V_1 и V_2 , то для опреде-

ления работы необходимо вычислить интеграл $\int_{V_1}^{V_2} p dV$. Мы не

можем его вычислить, если не знаем, как зависит p от V при изменении температуры. В случае идеального газа ($pV = RT$) в уравнении $C_V dT = -p dV$ можно заменить p на RT/V и разделить обе части на T :

$$C_V dT/T = -R dV/V.$$

Интегрирование этого уравнения в конечных пределах дает

$$C_V \ln (T_2/T_1) = -R \ln (V_2/V_1).$$

Это соотношение позволяет выразить T_2/T_1 через V_2/V_1 . Если мы знаем T_1 или T_2 , то можно вычислить работу адиабатического

увеличения объема от V_1 до V_2 . Поскольку $pV = RT$ в процессе расширения, работу можно вычислить также, зная p_1 или p_2 . Простая подстановка $V = RT/p$ в последнее соотношение приводит после некоторых алгебраических преобразований к соотношению

$$\ln(T_2/T_1) = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \ln(p_2/p_1),$$

где $\gamma = C_p/C_v$. (Вспомним, что $C_p - C_v = R$.) Результаты этих выкладок можно кратко выразить так: при обратимом адиабатическом расширении или сжатии идеального газа величины pV^γ , $TV^{\gamma-1}$ и $Tr^{(1-\gamma)/\gamma}$ остаются постоянными.

20. Цикл Карно и КПД. Наконец, вспомним циклический процесс, предложенный впервые Карно. Он состоит из последовательности изотермического расширения, адиабатического расширения, изотермического сжатия и адиабатического сжатия. Конечные точки каждого из этих процессов подбираются так, чтобы в конце газ оказался точно в том же состоянии, в каком был сначала. Если рабочим веществом служит идеальный газ, то, используя результаты предыдущих пунктов, можно получить

$$\frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

где W — полезная работа, совершенная газом над средой, Q_1 — количество теплоты, поглощенное газом от высокотемпературного нагревателя в процессе изотермического расширения при температуре T_1 , а T_2 — температура холодного резервуара (холодильника), которому газ отдает количество теплоты Q_2 в процессе изотермического сжатия. Отношение W/Q_1 называется *коэффициентом полезного действия (КПД)* цикла. Поскольку каждый шаг цикла выполняется обратимым образом, цикл может быть пройден и в обратном направлении. Тогда W представляет собой работу, потребляемую системой, Q_1 — количество теплоты, отданное высокотемпературному резервуару, и Q_2 — количество теплоты, поглощенное из низкотемпературного резервуара.

В таком холодильном режиме нас обычно интересует количество теплоты Q_2 , которое можно отобрать при заданной потребляемой работе W . Поэтому полезно ввести величину

$$\frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2},$$

которая называется *холодильным коэффициентом* цикла Карно, работающего как холодильная машина. Карно пришел к выводу, что никакой цикл не может обеспечить КПД тепловой машины, превышающий приведенный выше КПД идеального цик-



*Система не должна с средой
соприкасаться.
Граница есть -- так нечего бояться!*

ла Карно. Если бы такая машина могла быть создана, то ее можно было бы использовать для приведения в действие холодильной машины Карно. В этом случае количество теплоты Q_2 , отданного резервуару, было бы меньше количества теплоты, отданного резервуаром холодильнику. Результат действия всей системы был бы эквивалентен самопроизвольной передаче теплоты от низкотемпературного резервуара к высокотемпературному. Карно доказал, что такой процесс невозможен.

Аналогичные соображения применимы и к машинам с другим рабочим веществом, отличным от идеального газа. Таким образом, утверждение, что теплота не может самопроизвольно переходить от холодного тела к горячему, эквивалентно утверждению, что никакая тепловая машина не может иметь КПД, превышающий КПД цикла Карно, или

$$\frac{W}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Это утверждение справедливо *всегда* и является одной из формулировок общего принципа, называемого *вторым началом термодинамики*. Оно опирается также на *нулевое начало* термодинамики, утверждающее существование температуры, а также на *первое начало*, требующее сохранения энергии. Мы будем в дальнейшем называть это утверждение *правилом тепловой машины*¹⁾ или сокращенно ПТМ.

¹⁾ В отечественной литературе по термодинамике эквивалентный термин отсутствует. Указанное неравенство составляет содержание так называемой второй теоремы Карно, вытекающей из принципа Томсона (Кельвина), который, как отмечалось выше, является одной из альтернативных формулировок второго начала термодинамики. — *Прим. ред.*

10. ПТМ МОЖЕТ МНОГОЕ РАССКАЗАТЬ

В двадцати утверждениях, приведенных в предыдущей главе, сделана попытка сформулировать основы термодинамики. Наши представления о ней сформировались в результате тысячелетий знакомства человечества с тепловыми и механическими взаимодействиями. Ни одно из этих утверждений не вызывает чрезмерного энтузиазма. Это касается и правила тепловой машины (ПТМ):

$$W/Q_1 \leq (T_1 - T_2)/T_1. \quad (1)$$

Оно всего лишь обобщает эмпирические познания, хотя и кажется довольно внушительным. Наши Герон и Чарли имели сравнительно неплохое обыденное представление о теплоте и работе и вполне обходились без знания ПТМ. Ньюкомен и Уатт основательно продвинули вперед знания о тепловой машине и сделали это задолго до того, как Карно исследовал принцип ее действия. Быть может, техника, которой мы теперь «восхищаемся», могла бы развиваться и на чисто эмпирической основе, не опираясь на ПТМ. Продуктивен ли чисто эмпирический подход в технике в той же мере, что и теоретический, или же паровая машина больше дала науке, чем наука — машине? Эти вопросы остаются спорными. Но независимо от того, обуславливает ли наука развитие техники или, наоборот, обуславливается им, она тем не менее всегда помогала понять законы техники и некоторые следствия из них. В свете этого мы и рассмотрим роль ПТМ в решении задач, которые стоят сейчас перед нашей технотронной цивилизацией. Мы будем искать ответы на вопросы, которые Чарли и Герон никогда не могли бы даже поставить.

ПТМ НА ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ

Электричество все шире и шире входит в нашу жизнь, облегчая и упрощая ее; соответственно растет и потребление энергии. В связи с этим возникает обоснованный интерес к тому,



*За тепловое загрязнение среды
«Награду» он получит от жены.*

что говорит ПТМ по поводу КПД тепловой машины. Так как электростанция производит энергию в виде электричества, затрачивая при этом теплоту Q_1 , поступающую в форме топлива, стремление сделать отношение W/Q_1 по возможности большим вполне естественно, особенно при наличии ограничений на горючее. ПТМ можно записать в несколько измененной форме:

$$W/Q_1 \leq 1 - T_2/T_1. \quad (2)$$

Отсюда ясно, почему потребители всегда стремятся поднять температуру нагревателя T_1 как можно выше и использовать холодильники, способные забирать возможно большее количество теплоты при наименьшей возможной температуре T_2 и минимальной стоимости. Сегодня некоторые естественные следствия из ПТМ начинают тревожить нас, предостерегая как от беспечного потребления удобных услуг, так и от легкости в отношении к «траге» энергии (вернее, к ее деградации). Все это заставляет нас внимательней отнестись к ПТМ.

Тепловое загрязнение. Мы довольно легко смиряемся с расходом теплоты. Между тем *вся* энергия падающей воды и горящего топлива в конечном итоге обязательно рассеивается в виде теплоты. В 1979 г. в США окружающая среда получила около $8,2 \cdot 10^{19}$ Дж тепловой энергии. Это — довольно существенное количество. Однако оно составляет всего лишь 1/600 всей энергии, получаемой нами от Солнца. Должно пройти еще много времени¹⁾, прежде чем выброс теплоты окажет существенное влияние на *общий* энергетический баланс окружающей среды. Тем не менее в некоторых районах *локальная* скорость рассеяния теплоты достаточно велика и создает заметный эффект. Наибольшее заметное тепловое загрязнение создают электростанции. Экономические факторы, обусловленные действием

¹⁾ Согласно существующим оценкам, если принять в качестве предела выброса тепловой энергии 0,1 % падающей на Землю солнечной энергии, то при современном темпе роста производства энергии (около 3 % в год) для достижения предела понадобится 80—100 лет. — *Прим ред.*

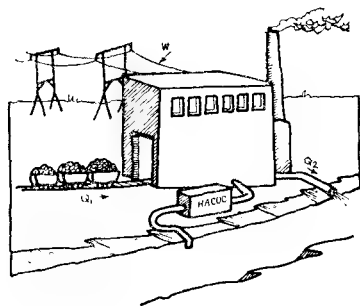


Рис. 10.1. Электростанция отдает окружающей среде избыточную теплоту Q_2 .

законов современной системы «свободного предпринимательства», поощряют развитие централизованных станций все больших размеров. Но такое строительство дает и отрицательный эффект. Он состоит в том, что в результате поощрения энергетических «аппетитов» потребителей избыточная теплота становится серьезной проблемой для некоторых районов.

Почему же вся эта теплота — избыточная, или «лишняя»? ПТМ говорит, что КПД, равный W/Q_1 , представляет собой ту часть выделившейся под котлом общего количества теплоты, которая «уплывает» в виде электроэнергии. Остаток *должен* быть удален в имеющийся поблизости низкотемпературный резервуар (холодильник). Как правило, это озеро, река, морской залив или же другой водный бассейн (рис. 10.1).

Как видно из уравнения (2), КПД, согласно ПТМ, равен

$$W/Q_1 = 1 - T_2/T_1.$$

При высоких температурах прочность металлов снижается. Поэтому существует верхний температурный предел, при котором еще могут функционировать трубы и другие ответственные детали парового котла. На сегодня максимальная рабочая температура близка к 880 К. Температуру T_2 , при которой отводится теплота, разумно положить равной 300 К. Подставив эти величины в уравнение (2), мы получим КПД около 66%. Однако это — *максимально возможный* КПД для таких температур. Рассмотрим современную паровую электростанцию, работающую на ископаемом топливе. Если принять во внимание все потери, то реальный КПД снижается до 40%. Значит, такая электростанция рассеивает в окружающую среду около 60% всей подведенной к ней теплоты. Таким образом, она тратит на 50% больше энергии, чем производит в виде электричества.

Если речь идет об атомной электростанции (АЭС), то проблема становится еще сложнее. Соображения безопасности наряду с ограничениями на передачу теплоты и особенностями строения реактора приводят к тому, что эффективная

температура T_1 для АЭС значительно ниже, чем для электростанции, использующей в качестве источника теплоты «законсервированный солнечный свет». Несмотря на то что АЭС не имеет значительных тепловых потерь (уходящих из трубы), ее общий КПД так низок, что в охлаждающую воду рассеивается в два раза больше энергии, чем поступает в линии электропередачи в виде электричества. Более того, при выборе размеров АЭС еще важнее экономические соображения; в результате размеры АЭС растут, а это означает, что местные выбросы теплоты будут возрастать по мере вытеснения ураном ископаемого топлива как источника теплоты.

Однако в будущем предполагается развитие иных систем, которые рассчитаны на работу при более высоких температурах, а значит, и обладают большим КПД. В частности, предлагаются две системы, а именно магнетогидродинамические генераторы и газовые турбины с пламенным нагревом и охлаждаемыми лопастями. В последних рабочим телом являются сжатые газы, которые могут быть горячее, чем охлаждаемые стенки. Благодаря большому КПД электростанции, основанные на этих принципах, могут иметь соответственно меньшие тепловые потери, чем обычные. Однако пройдет еще немало времени, прежде чем какая-либо новая система поколеблет существующее в настоящее время в США преобладание пара на поприще энергоснабжения. Решение современных проблем теплового загрязнения вряд ли будет связано с повышением КПД.

Другое следствие из уравнения (2) заслуживает специального комментария. Относительное количество потерянной теплоты (по сравнению с полученной полезной энергией) прямо зависит от T_2 . Летом (или в странах с теплым климатом) при повышении T_2 величина потерь теплоты на единицу вырабатываемой энергии тоже растет. А ведь именно летом и в теплых странах кондиционирование воздуха и работа охлаждающих устройств требуют больших затрат энергии. Вдобавок и устойчивость местной окружающей среды к тепловым выбросам, вероятно, здесь ниже. Согласно нормам Национального технического контрольного комитета США по стандартам качества воды, повышение температуры воды в водоемах должно составлять не более 2,25 К осенью, зимой, и весной и не более 0,8 К летом.

Не возникает сомнений в том, что выработка энергии в развитых странах уже находится на таком уровне, при котором охлаждающие возможности многих природных водоемов могут оказаться исчерпанными. В газетах сообщается о гибели рыбы, засасываемой в каналы для охлаждения воды (иногда это происходит даже у защитных экранов работающих насосов). Значительно реже, однако, мы читаем о росте температуры сточных

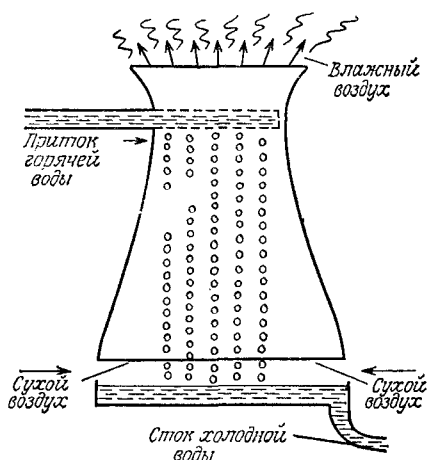


Рис. 10.2. Градирня — простое средство для удаления избытка теплоты в атмосферу. Использование градирен основано на большой теплоте испарения воды.

вод, тогда как этот эффект обладает, возможно, еще более опустошительным действием. Сопровождающее рост температуры уменьшение количества растворенного в воде кислорода может отомстить нам настоящей экологической катастрофой. Эти опасности мы только начинаем осознавать. В некоторых местах уже введены ограничения на дальнейшее выделение лишней теплоты в местные замкнутые водоемы. Растет также использование градирен и искусственных прудов, в которых лишняя теплота удаляется за счет испарения воды (рис. 10.2). Для испарения 1 л воды требуется в 530 раз больше теплоты, чем для нагревания его на 1°C . Однако за этот «кредит», предоставленный нам теплотой парообразования, придется расплачиваться по самым высоким процентам, что, конечно, не может не беспокоить. Согласно оценкам, к 1990 г. только электростанции США будут каждую секунду превращать в пар около $3,8 \cdot 10^5$ л жидкой воды! Последствия влияния на окружающую среду столь большого локального повышения содержания воды в атмосфере трудно предсказуемы.

Конечно, проблему теплового загрязнения можно решить и проще. Чем строить дорогие градирни, можно с пользой применять избыток теплоты. Долговременным выходом из этой ситуации было бы использование избыточной теплоты для отопления жилых домов и предприятий. Например, в шведском городе Вестерёсе лишнее тепло используется зимой для очистки улиц от снега и льда. По мере роста цен на топливо становится все более привлекательным вложение средств в системы для распределения горячей воды или пара под низким давлением. Такие системы особенно необходимы в густозаселенных районах и в районах с холодным климатом. В теплых краях, к сожалению, имеется досадное несоответствие спроса и предложения.

Ввиду необходимости кондиционирования воздуха и охлаждения летом здесь возникает большая энергетическая перегрузка. Запросы же на отопление летом минимальны, а это значит, что мала и возможность поглощения избытка теплоты.

Быть может, более заманчивой перспективой окажется использование избытка теплоты для повышения температуры почвы и воды. Это позволит ускорить рост некоторых нужных человеку представителей флоры и фауны. По мере обострения проблемы могут появиться и другие решения. Однако для разработки, развития и развертывания новой энергетической системы, позволяющей хотя бы частично решить проблему размещения избытка теплоты, потребуются большие затраты времени и средств. Иначе говоря, градирии скорее всего станут привычным элементом нашего ландшафта.

Почему создается затемнение. В наш век удобств, порожденных техникой, холодильник и кондиционер дают человеку комфорт, который не был доступен даже королям. Эти охлаждающие машины имеют различное устройство, однако неуклонно подчиняются ПТМ, которое в данном случае удобно записать так:

$$W/Q_2 \geq (T_1 - T_2)/T_2. \quad (3)$$

Здесь W — величина работы, требующейся для отвода теплоты Q_2 из охлаждаемой области с температурой T_2 и для последующей отдачи теплоты Q_1 (равной $W + Q_2$) при внешней температуре T_1 (рис. 10.3).

Нас будет интересовать *скорость*, с которой в стационарном состоянии нужно отводить теплоту из охлаждаемой области для поддержания ее температуры постоянной. Если $\dot{Q}_2$ представляет собой эту скорость (которая в то же время должна быть равна скорости втекания теплоты), то

$$\dot{W} \geq \dot{Q}_2 (T_1 - T_2)/T_2, \quad (4)$$

где $\dot{W}$ представляет собой скорость, с которой машина должна потреблять энергию для того, чтобы отводить теплоту со ско-

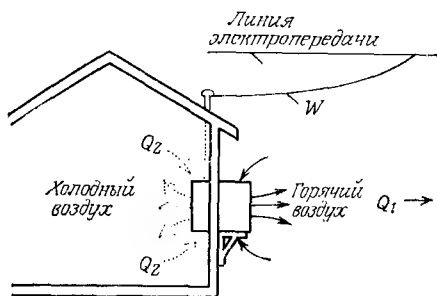


Рис. 10.3. В летнее время для охлаждения иногда используются механические устройства (кондиционеры). Если температура внутри поддерживается постоянной, то удаляемая теплота Q_2 равна теплоте, проникающей снаружи.

ростью $\dot{Q}_2$; это и определяет потребность холодильника в энергии. Как было отмечено в гл. 5, согласно закону теплообмена Ньютона, скорость, с которой теплота течет между двумя телами, имеющими различные температуры, пропорциональна разности этих температур. Поэтому

$$\dot{Q}_2 = A(T_1 - T_2), \quad (5)$$

где A — коэффициент пропорциональности, а $\dot{Q}_2$ — скорость, с которой теплота «втекает» из окружающей среды — отсюда, где температура равна T_1 , внутрь — туда, где температура равна T_2 (ее поддерживают неизменной холодильник или кондиционер). Подставляя выражение для $\dot{Q}_2$ в уравнение (4), получаем

$$\dot{W} \geq A(T_1 - T_2)^2/T_2. \quad (6)$$

Представим себе летний день, когда температура воздуха (T_1) равна 30°C (или 303 K), а температура в помещении равна 25°C (или 298 K); при этих условиях $\dot{W} = 25A/298$. Теперь предположим, что из-за прохождения теплого фронта внешняя температура повысилась до 35°C (или 308 K). Из уравнения (6) найдем, что для поддержания температуры 25°C внутри помещения скорость потребления энергии должна составлять $\dot{W} = 100A/298$. Короче, увеличение внешней температуры на 5°C приводит к росту затрат энергии в четыре раза! Совершенно аналогичные расчеты применимы ко всем холодильникам, морозильникам и охладителям питьевой воды.

Вернемся, однако, к электростанции. Заметим, что проблема только усугубилась. Мало того, что турбинам нужно производить больше энергии, — они уже заранее поставлены в невыгодное положение благодаря ПТМ. Для них

$$\dot{W} \leq \dot{Q}(1 - T_2/T_1). \quad (7)$$

Если предположить, что T_2 не отстает от температуры теплого фронта, а эффективное значение T_1 близко к 880 K , то становится ясно, что скачок температуры окружающего воздуха (T_1 в уравнениях (5) и (6), T_2 в уравнении (7)) на 5 K приведет к понижению КПД станции до $6/880$, т. е. до величины всего лишь $0,7\%$. В действительности температура прудов и водоемов, используемых для сброса лишней теплоты, не меняется при прохождении теплого фронта столь же быстро, как температура воздуха. Однако температура всех без исключения поглощающих лишнюю теплоту резервуаров летом все же возрастает. К тому же, по мере того как происходит насыщение охлаждающей способности природных резервуаров, все большая тепловая нагрузка будет приходиться на искусственные пруды и

градирни, а их эффективная температура еще теснее связана с температурой и влажностью окружающей атмосферы. Вдобавок к этому все больший процент производства энергии приходится на долю АЭС, поэтому средняя эффективная температура T_1 будет понижаться. Следовательно, указанное изменение T_2 будет приводить к еще большему падению КПД.

Уменьшение количества удобной для потребления энергии происходит не так резко, как рост потребности в ней при прохождении теплого фронта. Тем не менее дефицит обнаруживается, конечно, в самое неподходящее время. И, как уже отмечалось, по-видимому, труднее всего использовать лишнюю теплоту летом. В общем нет ничего удивительного в том, что затемнение в целях экономии электроэнергии при жаркой погоде становится все более распространенным явлением в районах, где широко применяется кондиционирование воздуха.

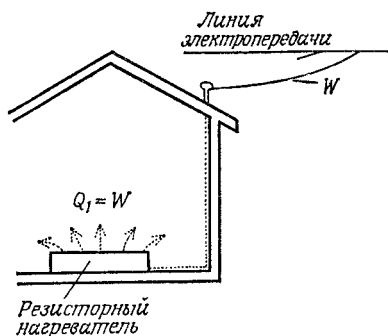
Использование теплового насоса. До сих пор мы обращали внимание на трудности, связанные с ПТМ, на вызванные этими затруднениями неудобства и рост затрат. Теперь рассмотрим предполагаемые выгоды и с этой целью изучим отношение Q_1/W и его роль в сравнительно редко применяемом устройстве — *тепловом насосе*. Тепловой насос работает в точности так же, как холодильник. Отличие заключается в том, что мы сосредоточим свое внимание на теплоте Q_1 , выделяемой в области с более высокой температурой T_1 . При охлаждении же нас интересовала теплота Q_2 , отводимая из области с температурой T_2 . Каждый, кто хоть раз сталкивался с потоком горячего воздуха, вырывающегося из выхлопа кондиционера, знает, что это устройство может служить и источником тепла.

Для наглядности предположим, что для отопления жилых домов и учреждений мы пользуемся электричеством. Один из способов отопления весьма прост; он показан на рис. 10.4. Эта система применяется там, где имеется дешевая электроэнергия. Она используется и там, где отопление требуется редко и низкая стоимость системы привлекает потребителей, несмотря на высокие цены на топливо. В этой системе электрический ток из сети просто совершает работу и выделяет джоулево тепло на сопротивлении резистора. Температура резистора растет, и горячий резистор нагревает окружающую среду посредством теплообмена излучением. Электроплитки, тостеры, сушилки для волос (фены), паяльники и электроодеяла — все это примеры разнообразных устройств, действующих таким образом.

В стационарном режиме температура резистора и его внутренняя энергия U остаются постоянными, поэтому, исходя из первого начала термодинамики, можно записать

$$Q = \dot{W}, \quad (8)$$

Рис. 10.4. Получать теплоту за счет электрической энергии прямым путем — просто и удобно. Оборудование — недорогое. Оно особенно выгодно там, где энергия дешевая или где нагревателем пользуются редко.



где $\dot{W}$ — скорость, с которой электроэнергия поступает в резистор, а $\dot{Q}$ — скорость, с которой резистор обменивается теплотой с окружающей средой. Короче говоря, количество теплоты, выделяемое резисторным сопротивлением для отопления жилой комнаты, равно количеству рассеиваемой им энергии. На каждый киловатт-час, отсчитанный нашим электросчетчиком, мы получаем около 860 ккал теплоты. Приблизительно то же количество теплоты получилось бы при сжигании 85 г нефти.

Теперь предположим, что энергия используется для «охлаждения» внешней среды, а выделяющаяся теплота поступает в жилое помещение. Мы просто запустили тепловую машину наоборот, таким образом, что теплота забирается снаружи и поступает в дом. На рис. 10.5 показано подобное устройство. Если тепловой насос будет работать с идеальным КПД, то можно записать

$$Q_1 = WT_1/(T_1 - T_2), \quad (9)$$

где T_1 — температура в доме, а T_2 — внешняя температура. В те дни, когда на улице подмораживает, внешняя температура равна 0°C , или 273 К. Внутри помещения комфортной считается температура 294 К, или 21°C . Если эти величины подставить в уравнение (9), то оказывается, что $Q_1 = 14W$. Таким образом, используя электроэнергию для «откачивания» теплоты с улицы, мы получаем в 14 раз больше теплоты, чем при рассеивании той же мощности с помощью резистора!

При отоплении дома выигрышем в 1400% не приходится пренебрегать. Однако, несмотря на это, в силу некоторых причин тепловые насосы все еще не нашли широкого применения. Во-первых, их реальные рабочие КПД гораздо ниже идеальных значений. Во-вторых, система теплового насоса вместе с необходимыми для нее теплообменниками, компрессорами и трубами требует больших начальных вложений. Ее эксплуатация сопряжена со значительно большими затратами, чем

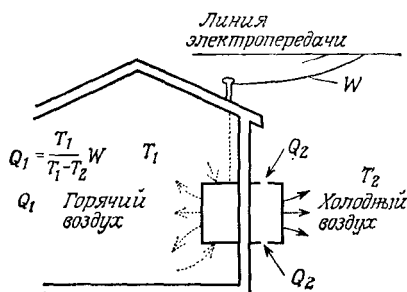


Рис. 10.5. Тепловой насос по существу представляет собой кондиционер, работающий в обратном режиме. Пытаясь охладить внешнюю среду, он согревает помещение.

эксплуатация резисторного нагревателя или относительно простой горелки для сжигания нефти и газа. Кроме того, даже при нынешних высоких ценах топливная нефть стоит всего лишь около 1 цента на $1,6 \cdot 10^6$ Дж содержащейся в ней энергии. В большинстве районов на эти же деньги можно приобрести только $0,5 \cdot 10^6$ Дж эквивалентной электроэнергии. Поэтому люди и предпочитают платить за топливо. Ведь выигрыш от теплового насоса — всего втрое. Стоимость его покупки и установки еще более увеличит материальные потери. Подставляя различные внешние и внутренние температуры в уравнение (9), легко убедиться в том, что установка теплового насоса выгодна только в районах со сравнительно мягким климатом и при относительно низких ценах на электричество. Однако конструкции систем постоянно совершенствуются. Уже выпускаются машины, способные служить одновременно и тепловым насосом зимой, и кондиционером летом. Следовательно, можно ожидать, что они постепенно вытеснят обогреватели-кондиционеры, особенно там, где лето жаркое, а зима умеренно холодная.

Другая причина выбора в пользу теплового насоса весьма неожиданна. Рост цен на нефть и газ наряду с экологическими соображениями может сделать его более конкурентоспособным. Рассмотрим два пути использования $1,6 \cdot 10^7$ Дж, полученных при сжигании 0,5 кг ископаемого топлива. Если топливо сжигается на центральной энергетической станции, оно дает около $0,7 \cdot 10^7$ Дж эквивалентной электроэнергии. Считается, что в дальнейшем средний КПД станций будет составлять 45%. Задавая среднюю внутреннюю и наружную температуру мягкого зимнего дня, мы видели, что при помощи идеального теплового насоса можно в принципе получить выигрыш в 14 раз. Предположим, что КПД станции равен 50%, тогда выигрыш снизится до семикратного уровня. В этом случае, затратив $0,7 \cdot 10^7$ Дж электроэнергии, можно согреть комнату, на которую обычно тратится $4,9 \cdot 10^7$ Дж энергии. Это в 3 раза больше, чем получается ($1,6 \cdot 10^7$ Дж) при сжигании того же количества топлива в домашней печи.

По мере роста цен на топливо такой абсолютный выигрыш непременно будет становиться все более привлекательным. Его значительно легче получить, обеспечивая чистое сгорание топлива низкого качества. Это проще осуществить в больших центральных энергетических станциях, а не в многочисленных домашних печах, рассеянных по жилым кварталам. Значит, перспектива применения теплового насоса будет улучшаться по мере того, как на допустимые потоки лишней теплоты из систем, прямо использующих сгорание топлива, будут накладываться все более суровые ограничения. В результате все выгоднее и выгоднее будет развивать централизованные системы сжигания топлива.

Мы живем в эпоху роста цен и все возрастающей зависимости от ненадежных источников ископаемого и ядерного горючего. Теперь тепловые насосы, использование отработанного тепла, улучшенная изоляция помещений и другие методы сохранения энергии наконец начинают привлекать к себе то внимание, которое они заслуживают. В конце концов техника сможет предоставить в наше распоряжение практически неограниченную энергию ядерных реакций синтеза. Но даже и тогда мы не сможем вернуться к привычному состоянию беспечного расточительства. По мере роста народонаселения и увеличения потребления энергии неизбежно будет достигнут момент, когда окружающая среда уже не сможет поглощать все возрастающее количество избыточной теплоты, оставаясь пригодной для жизни. Когда наступят такие времена, все мы сядем на энергетическую диету.

ПТМ И НАУКА

Выше мы выяснили, что из простого правила тепловой машины (ПТМ) вытекают некоторые весьма важные практические следствия. Рассмотрим теперь некоторые его более абстрактные следствия, интересные скорее ученым, нежели инженерам.

Абсолютная шкала температур. Читатель, конечно, помнит, что в ходе обзора развития термометрии обнаружилась неприятная зависимость показаний жидкостных стеклянных термометров от свойств применяемой в них жидкости. Показания спиртовых и ртутных термометров совпадают в реперных точках (как, впрочем, и должно быть), в промежуточных же точках совпадения не наблюдается. Это противоречие можно устранить, перейдя к газовому термометру. Мы обнаружили, что при сверхнизких давлениях все газы дают одинаковые показания при любых температурах. Однако у читателя могли остаться

некоторые сомнения по поводу того, почему значение такого фундаментального и универсального свойства вещества, как температура, каким-либо образом зависит от конкретного термометрического вещества, применяемого для ее измерения.

Вернемся вновь к анализу тепловых машин, проделанному Карно. Как было показано, выводы дают основания для введения абсолютной шкалы температур, совершенно независимой от вида термометрического вещества, применяемого для измерения. Попробуем получить это в качестве одного из следствий ПТМ. Вспомним, что, согласно первому началу термодинамики, для любого циклического процесса $W = Q_1 + Q_2$, где Q_1 и Q_2 представляют собой все тепловые взаимодействия (взятые с соответствующим знаком) и W — затраченная работа. Тогда можно представить ПТМ в виде

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Учитывая, что величина Q_2 отрицательна и представляет собой теплоту, отданную машиной, после некоторых алгебраических преобразований можно получить

$$T_2/T_1 = |Q_2|/Q_1.$$

Температура T измеряется здесь по шкале газового термометра. Количества теплоты Q представляют собой тепловые взаимодействия, рассчитанные для цикла Карно, рабочим телом которого является идеальный газ.

Карно удалось показать, что любой действительно обратимый цикл, происходящий между нагревателем, имеющим одну температуру, и холодильником, который имеет другую температуру, будет обладать одним и тем же КПД, т. е. будет подчиняться ПТМ независимо от природы рабочего тела. Иначе нам пришлось бы предположить самопроизвольный переход теплоты от холодного тела к более тепловому. Таким образом, если принять в качестве закона природы невозможность такого противостественного теплового потока, то нужно сделать вывод, что в *обратимой* тепловой машине при использовании любого рабочего вещества (даже смеси старых покрышек и битой посуды!) при условии наличия двух резервуаров теплоты с температурами T_1 и T_2 по шкале газового термометра отношение Q_1 к Q_2 будет одним и тем же. Это и показывает уравнение. Заметим, что отношение Q_1/Q_2 будет иметь ту же величину для любой тепловой машины, использующей любое рабочее тело и соединенной с теми же двумя резервуарами. Температуру резервуаров можно измерять и по другой шкале, например шкале Фаренгейта. Правда, в этом случае отношение температур, очевидно, не будет равно отношению количеств теплоты.

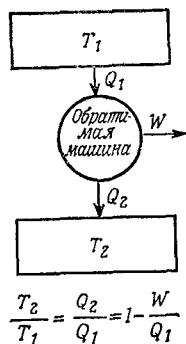


Рис. 10.6. Важно понять, что обратимые тепловые машины могут измерять температуру, но сбыта в качестве термометров не находят! Чтобы найти T_2/T_1 , нужно измерить Q_1 и W (либо Q_2). Чтобы завершить определение, надо задать некоторую реперную точку, например $T_{тр} = 273,16$ К.

Принципиальное положение состоит в том, что при наличии двух резервуаров с определенной температурой величина Q_1/Q_2 , измеренная по любой шкале, будет одинаковой для всех обратимых тепловых машин и всех рабочих веществ. Значит, мы поступим вполне корректно, если для удобства положим *по определению* отношение температур этих резервуаров θ_1/θ_2 равным отношению количеств теплоты Q_1/Q_2 для обратимой тепловой машины, которая получает теплоту от одного из резервуаров и отдает другому (рис. 10.6). Такая процедура аналогична *определению* отношения температур резервуаров по шкале газового термометра как отношения давлений фиксированных объемов газа, находящихся в тепловом равновесии с резервуарами. Точнее говоря, определяется предельное значение отношения давлений при приближении давления газа к нулю.

Так же как и в случае газового термометра, мы здесь принимаем, что отношение двух любых температур равно отношению каких-либо наблюдаемых величин. Однако отношение Q_1/Q_2 не полностью задает шкалу — ее нужно еще связать с какой-нибудь реперной температурой. Вновь выберем для этой цели тройную точку воды и припишем ей значение $\theta_{тр} = 273,16$, как и в газовом термометре. Получившаяся таким образом шкала совпадает со шкалой газового термометра, которой мы пользовались до сих пор, т. е. при любой температуре $\theta = T$. Отличие состоит в том, что здесь мы опираемся на свойства всех обратимых тепловых машин, использующих в качестве рабочего тела любое вещество. Таким образом, мы устраняем зависимость измерений температуры от свойств конкретного термометрического вещества, каковым может быть жидкость определенного состава или газ при сверхнизком давлении. Выше мы использовали символ T для температуры, измеряемой газовым термометром, поскольку, забегая вперед, считали, что она совпадает с температурой по абсолютной термодинамической шка-

ле, которую мы только что определили. В связи с этим нет необходимости использовать новый символ θ . Для абсолютных температур мы по-прежнему будем применять символ T , однако теперь будем делать это более уверенно.

Весьма маловероятно, чтобы кто-нибудь определял ранее или стал бы определять теперь разность температур двух тел, измеряя КПД тепловой машины, действующей между ними. Такой прибор, несомненно, поставил бы в тупик Чарли, которому приходилось всегда доверять своему осязанию. Однако нам все-таки спокойнее осознавать, что шкала, которую мы используем для измерения степени нагретости, связана с чем-то фундаментальным в природе объекта и не зависит от выбранного метода измерения. Кельвин первым понял, что обратимая тепловая машина может служить основой для введения абсолютной шкалы температур. В его честь эта шкала и названа шкалой Кельвина.

Достигнем ли абсолютный нуль температуры? Абсолютная шкала температур Кельвина и ее эквивалент, газовый термометр, предусматривают наличие нулевой точки, лежащей на 273,16 градуса ниже температуры, при которой сосуществуют лед, жидкая вода и пар. Конечно, нам хотелось бы знать о том, как ведет себя вещество при температуре абсолютного нуля. Многие ученые интересовались этим вопросом. Они и до сих пор совершенствуют свою технику. Уже существуют методы наблюдений при температурах, составляющих примерно 1/1000 градуса выше абсолютного нуля. Стоит ли нам проследивать весь их путь? Удастся ли построить холодильник, подобный изображенному на рис. 10.7? Он должен охлаждать тело до 0 К и поддерживать эту температуру.

В качестве одной из основных практических мер мы должны обеспечить полную тепловую изоляцию охлаждаемого объекта. Если мы хотим поддерживать температуру равной 0 К, то любое количество теплоты, проникшее через теплоизолятор, должно удаляться. Теперь слово за ПТМ. Записанное для хо-

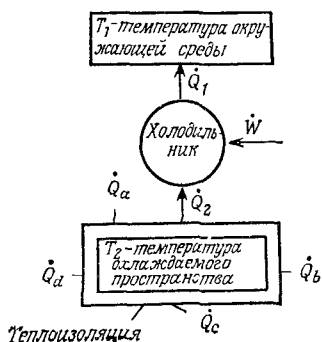


Рис. 10.7. Вопрос: как поддерживать температуру равной абсолютному нулю? Ответ: присоединить источник с бесконечной мощностью. Перспектива реализации: никакой! $\dot{Q}_2 = \dot{Q}_a + \dot{Q}_b + \dot{Q}_c + \dot{Q}_d$ — скорость попадания теплоты в охлаждаемое пространство, разная скорости, с которой необходимо удалять теплоту, чтобы поддерживать неизменной температуру T_2 ; $\dot{W}$ — мощность, необходимая для удаления теплоты $\dot{Q}_2$; $\dot{W} = \dot{Q}_2(T_1 - T_2)/T_2 \rightarrow \infty$ при $T_2 = 0$.

лодильников и выраженное через скорости, оно выглядит так:

$$\dot{W} \geq \dot{Q}_2 (T_1 - T_2)/T_2; \quad (10)$$

здесь $\dot{W}$ — мощность, необходимая для непрерывного удаления теплоты, поступающей со скоростью $\dot{Q}_2$ в область, где поддерживается температура T_2 ; через T_1 обозначена температура окружения, которая хотя и мала, но отлична от нуля. Приравняв в уравнении (10) температуру T_2 нулю, мы увидим, что для компенсации любого конечного количества теплоты Q_2 , как бы мало оно ни было, потребуется *бесконечное* количество энергии. Итак, даже если мы и охладим тело до температуры абсолютного нуля, поддерживать эту температуру будет невозможно: необходимо иметь идеальный изолятор.

Естественно возникает и такой вопрос: если мы все-таки достигнем абсолютного нуля, то каким образом при наличии идеальной изоляции сможем убедиться в этом? Очевидно, что внутри системы должен находиться какой-либо термометр и должен существовать какой-то способ связи, позволяющий считывать его показания снаружи. Однако любой канал, по которому поступает информация изнутри, будет в то же время и путем, по которому теплота сможет проникать внутрь. Неважно, будет ли это провод, трубка или окно для электромагнитных волн. Для создания тепловой изоляции нужно блокировать все информационные каналы! Если мы не обладаем источником бесконечной мощности, мы и не сможем узнать, где и когда достигли абсолютного нуля. Короче говоря, ПТМ показывает, что абсолютный нуль нереализуем и его нельзя удерживать; возможно, он и совсем недостижим.

Как текут ледники. Рассмотрим последний пример следствий из ПТМ, связанный с явлениями, происходящими при замерзании воды и таянии льда. Всем известно, что при превращении воды в лед происходит расширение, так как иначе лед не плавал бы. Расширение льда способно совершать работу — это ясно каждому, кто хоть раз видел трубу, разорванную замерзшей водой, или вспучившийся от мороза тротуар. Рассмотрим замерзание 1 г жидкой воды, имеющей объем $1,0001 \text{ см}^3$, при температуре $273,15 \text{ К}$ и давлении 1 атм. (Напомним, что точка замерзания воды лежит чуть ниже тройной точки, равной $273,16 \text{ К}$.) При превращении воды в лед объем становится равным $1,0907 \text{ см}^3$. Это изотермическое расширение показано в виде линии ab на p — V -диаграмме, изображенной на рис. 10.8. Так как изменение объема очень мало (всего лишь $0,0906 \text{ см}^3$), ось, по которой отложены значения объема, растянута, а точка, соответствующая нулевому объему, сдвинута от оси p влево. Заметим, что в процессе замерзания вода *выделила* теплоту плавления льда

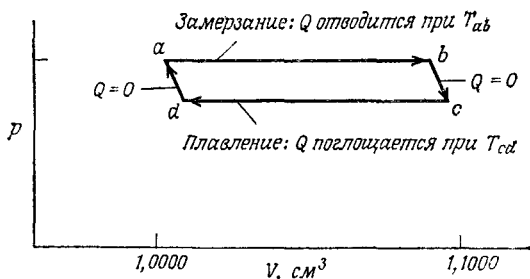


Рис. 10.8. Цикл Карно для льда и воды $W_{\text{полн}} \approx W_{ab} - W_{cd} > 0$, следовательно, $Q_{\text{полн}}(T_{cd} - T_{ab})/T_{ab} > 0$; так как $Q_{\text{полн}} > 0$, имеем $T_{ab} < T_{cd}$.

в количестве 79,8 кал/г. Напомним, что при выполнении работы по изотермическому расширению газ *поглощает* теплоту.

После замерзания состоянию воды соответствует точка *b* на диаграмме. Теперь пусть давление уменьшается и лед адиабатически расширяется от *b* до *c*. На этом этапе изменение объема действительно очень мало. В точке *c* мы начинаем нагревать лед. По мере его плавления объем уменьшается по линии *cd*, тогда как давление остается постоянным. В процессе таяния льда при наличии и льда, и воды идет поглощение теплоты, и температура также остается постоянной. Точка *d* соответствует объему, при котором тает последняя частица льда. Теперь у нас имеется жидкая вода при давлении *меньшем*, чем в точке *a*. Завершим цикл адиабатическим сжатием жидкости вдоль линии *da*. Может быть, читатель уже догадался, что наш грамм воды совершил цикл Карно. Он включает четыре последовательных процесса: изотермическое расширение, адиабатическое сжатие, адиабатическое расширение и изотермическое сжатие. Ясно, что данный цикл отличается от рассмотренного выше цикла для идеального газа. Когда система выполняет работу над окружением, теплота, против обыкновения, не поглощается, а выделяется. Когда окружение совершает работу над системой, теплота *поглощается*.

Исследуем подробнее величины, изменяющиеся во время цикла, в частности выясним, что происходит с температурой. Изображенная на *p*—*V*-диаграмме последовательность процессов проходит по часовой стрелке. Как отмечалось выше, такое направление означает, что замкнутая площадь представляет собой результирующую работу, выполненную *системой*. Согласно ПТМ, при выполнении системой результирующей работы теплота должна быть поглощена при большей температуре, а выделена — при меньшей. На диаграмме теплота выделяется при движении по линии *ab*, а поглощается на линии *cd*. Следовательно, согласно ПТМ, температура T_{ab} должна быть ниже,

чем T_{cd} . Иными словами, снижая давление на лед, мы повышаем температуру его плавления: если давление повышается, то температура плавления соответственно падает.

Этот качественный вывод можно представить в количественном виде. Так как на адиабатических этапах цикла изменения объема очень малы, можно пренебречь их вкладом в работу, выполненную за цикл. Тогда можно записать для результирующей работы $W_{\text{рез}}$:

$$W_{\text{рез}} = p_{ab}(V_b - V_a) + p_{cd}(V_d - V_c). \quad (11)$$

Так как разность $(V_b - V_a)$ приблизительно равна $(V_c - V_d)$, выражение (11) примет вид

$$W_{\text{рез}} = (p_{ab} - p_{cd})(V_d - V_c). \quad (12)$$

Теплота, поглощенная при более высокой температуре, равна Q_{cd} . Согласно ПТМ, имеем

$$W_{\text{рез}} = Q_{cd}(T_{cd} - T_{ab})/T_{cd}. \quad (13)$$

Объединяя уравнения (12) и (13), после некоторых преобразований получаем

$$\frac{(T_{ab} - T_{cd})}{(p_{ab} - p_{cd})} = - \frac{(V_d - V_c) T_{cd}}{Q_{cd}}. \quad (14)$$

Это уравнение связывает изменение температуры плавления (от T_{cd} до T_{ab}) с количеством теплоты, поглощенной при плавлении, и с изменением давления $(p_{ab} - p_{cd})$ в процессе плавления. Как было показано в гл. 7, при изобарическом тепловом взаимодействии системы с окружением величину Q можно отождествить с ΔH — изменением энтальпии системы. Таким образом, в более краткой и общей форме уравнение (14) примет следующий вид:

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{dT}{dp} = \frac{T(\Delta V)}{\Delta H}, \quad (15)$$

где ΔV — изменение объема, связанное с изменением энтальпии ΔH . Из правой части исчез знак минус. Это связано с тем, что под ΔH понимается обычно теплота плавления, т. е. теплота, *поглощаемая* при замерзании. В данном случае отрицательный знак ΔH соответствовал фактическому выделению теплоты при замерзании. Если при замерзании увеличивается объем, правая часть имеет отрицательный знак (так как отрицательно значение ΔH). Таким образом, положительному значению Δp в этом случае соответствует отрицательное значение ΔT , т. е. с увеличением давления температура плавления падает. Подставив значения для воды: $\Delta V = 0,0906 \text{ см}^3/\text{г}$ и $\Delta H = -79,8 \text{ кал/г}$, мы

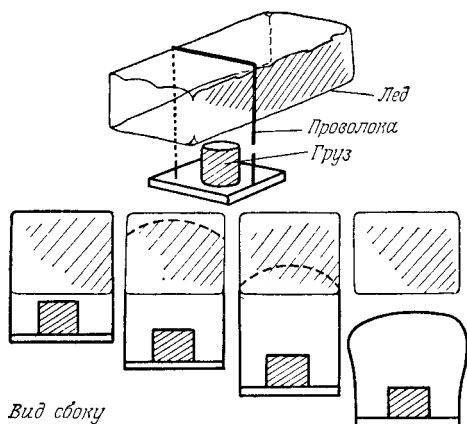


Рис. 10.9. Таяние льда при увеличении давления. Лед превращается в воду под проволокой (где большое давление), вода поднимается вверх (где низкое давление) и снова замерзает. Таким образом, проволока проходит сквозь лед, оставляя его невредимым.

найдем, что точка плавления льда понижается на $0,0075 \text{ К/атм.}$ Чтобы понизить температуру плавления всего лишь на $7,5 \text{ К,}$ потребуется давление в 1000 атм. Эффект не очень велик, но достаточен для того, чтобы обеспечить движение ледника.

Напомним, что давление — это сила, отнесенная к площади. Если площадь, на которую действует сила, очень мала, давление может стать довольно большим, даже если сила сама по себе невелика. В высококачественном проигрывателе нагрузка на поверхность пластинки равна 1 г. Но, так как диаметр кончика иглы всего лишь $0,0025 \text{ см,}$ локальное давление на звуковую дорожку составляет почти 200 атм. Из-за наличия в леднике огромной массы льда давление на любое небольшое препятствие, например на камень, попавший под нижний край ледника, очень велико. Это может привести к тому, что температура плавления может стать ниже температуры самого ледника. Начнется плавление, и образовавшаяся вода потечет вокруг камня. На «внешней» стороне камня давление станет ниже, и вода снова замерзнет; таким образом лед «течет» над камнем.

Этот эффект можно продемонстрировать, повесив проволоку с грузами на концах на кубик льда, как показано на рис. 10.9. Под проволокой, где давление высокое, лед будет таять. Образовавшаяся вода протечет вокруг проволоки снизу вверх и замерзнет над проволокой, где давление низкое. Проволока пройдет через ледяной куб, оставив его невредимым! Плавление льда под проволокой происходит за счет теплоты, выделившейся при замерзании воды над проволокой. Эта теплота распространяется по проволоке. Следовательно, проволока, сделанная из материала с хорошей теплопроводностью (например, из меди), быстрее пройдет через куб, чем проволока из плохого проводника тепла (например, из нейлона),



*Почему конск скользит,
Клапейрон нам объяснит.*

В природе понижение температуры плавления при повышении давления встречается довольно редко. Вода — одно из веществ, обладающих этим свойством; другое такое вещество — металл висмут. Весьма удачно, что вода ведет себя именно таким образом: ведь именно поэтому лед плавает на поверхности воды! Если бы лед был плотнее воды, то везде, кроме самых жарких стран, реки и озера состояли бы круглый год целиком из льда. Лишь в теплое время года на поверхности появлялся бы тонкий слой оттаявшей воды! Это необычное свойство воды делает возможным катание на коньках. Давление под лезвием конька может быть достаточно высоким, так как вес конькобежца сосредоточен на относительно небольшом участке контакта лезвия и льда. Лед тает, образуется скользкий слой воды, по которому и скользит конькобежец. Очевидно, это объяснение неполно. При температуре -20°C давление под лезвием конька даже очень массивного конькобежца недостаточно, чтобы растопить воду. На этот счет существует дополнительная гипотеза, согласно которой даже при температурах значительно ниже точки замерзания лед является «влажным», т. е. у него имеется податливый текущий жидкий поверхностный слой.

Испарение и уравнение Клаузиуса — Клапейрона. Уравнение (15) применимо также к испарению жидкости или твердого тела. В этом случае ΔH представляет собой изменение энтальпии, связанное с испарением (т. е. положительную величину); ΔV — разность между объемами данного количества пара и соответствующего количества жидкости или твердого тела; Δp — изменение давления пара, вызванное изменением температуры ΔT . Давлением пара вещества называют давление его паров, находящихся в равновесии (сосуществующих)¹⁾ с конденсированной фазой при данной температуре T . Чтобы аналогично с сосуществованием жидкости и твердого

¹⁾ Точнее, здесь следовало бы говорить о давлении насыщенного пара данного вещества. — Прим. ред.

тела сделать более понятной, нужно рассматривать T как температуру кипения или (в случае твердого тела) как температуру сублимации. Это температура, при которой давление паров равно внешнему давлению. Если внешнее давление равно обычному атмосферному давлению (760 мм рт.ст.), температура называется *нормальной точкой кипения*. При испарении жидкости объем обычно сильно меняется. Следовательно, для сосуществующих жидкости (или твердого тела) и пара отношение изменения температуры к изменению давления намного больше, чем для жидкости и твердого тела. Более того, все вещества без исключения расширяются при кипении (сублимации); поэтому изменение объема ΔV всегда положительно. Следовательно, температура системы, состоящей из жидкости, находящейся в равновесии с паром, *всегда* растет при повышении давления. Иными словами, давление (насыщенных) паров любого вещества всегда увеличивается при повышении температуры.

Обычно нас больше интересует зависимость давления паров от температуры, чем обратная зависимость. Поэтому при рассмотрении равновесных смесей пара с жидкостью (или пара с твердым телом) уравнение (15), как правило, записывается так:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}. \quad (16)$$

Мы заменили здесь отношение конечных изменений $\Delta p/\Delta T$ отношением бесконечно малых изменений dp/dT . В системах жидкость — пар (или пар — твердое тело) значение ΔV существенно зависит от T , так как с изменением T сильно меняется давление. Поэтому при заметном изменении температуры правая часть уравнения (16) будет значительно меняться. Чтобы вычислить соответствующее изменение давления пара, нужно прибегнуть к интегрированию.

Зависимость между давлением, температурой, изменением объема и теплотой фазового перехода была впервые установлена французским физиком Б. П. Э. Клапейроном в 1834 г. По-видимому, это было первое приложение термодинамики к проблемам физической химии. Таким образом, уравнения (15) и (16), широко известные как уравнения Клапейрона, были получены благодаря тому, что к этому времени были изучены основные законы паровой машины.

Часто изменение объема в процессе испарения столь велико, что объем конденсированной фазы пренебрежимо мал по сравнению с объемом вещества в газообразном состоянии. Тогда в уравнении (16) ΔV можно заменить на объем пара V . Если к тому же предположить, что пар ведет себя как иде-

альный газ, то V можно заменить на RT/p . Тогда уравнение (16) примет вид

$$\frac{dp}{dT} = p \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad \text{или} \quad \frac{dp/p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

или

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (17)$$

Уравнение (17), представляющее собой модификацию уравнения (16), впервые было предложено Клаузиусом и известно как уравнение Клаузиуса — Клапейрона. Умножая обе части на dT , получим

$$d \ln p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT = -\frac{\Delta H}{R} d(1/T). \quad (18)$$

Второй член справа мы получили в результате вполне допустимого математического преобразования. Вспомним, что символ $d(1/T)$ означает очень малое изменение величины $1/T$, следовательно, его можно считать равным $(1/T_2 - 1/T_1)$, если T_2 и T_1 очень близки. Простые алгебраические выкладки показывают, что $(1/T_2 - 1/T_1) = (T_1 - T_2)/T_2 T_1$. Ввиду того что температуры T_2 и T_1 очень близки, разность $(T_1 - T_2)$, которая равна $-(T_2 - T_1)$, можно заменить на $-dT$, а $T_2 T_1$ — на T^2 . Таким образом, $d(1/T) = -dT/T^2$. Интегрируя уравнение (18), получаем

$$\ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (19)$$

Предположим, что величины p_1 и T_1 относятся к некоторым исходным условиям и остаются постоянными; тогда единственными переменными величинами будут p_2 и T_2 . Такая форма уравнения позволяет ясно увидеть, как давление насыщенного пара зависит от температуры:

$$\ln p_2 = \left(\ln p_1 + \frac{\Delta H}{RT_1} \right) - \frac{\Delta H}{RT_2}.$$

Раскрывая скобки и вводя постоянную A , получаем очень полезное уравнение Антуана:

$$\ln p = A - \frac{\Delta H}{RT}. \quad (20)$$

Интегрируя, мы считали ΔH величиной постоянной, что является довольно неплохим приближением в том случае, если температура меняется не слишком значительно. Например, при испарении 1 моль воды $\Delta H = 9697$ кал при 100°C , тогда как при 0°C имеем $\Delta H = 10717$ кал. Таким образом, величина ΔH изменилась только на 10% при изменении температуры на 100°C .

Удобство уравнения Антуана состоит в том, что $\ln p$ зависит от $1/T$ линейно. Зная давление паров любого вещества при двух температурах, можно уверенно построить прямолинейный график зависимости $\ln p$ от $1/T$. Это позволяет определить натуральный логарифм давления паров при любой промежуточной температуре. Кроме того, можно экстраполировать эту зависимость до температур несколько более высоких или низких, чем те, для которых имеются результаты измерений. Наконец, тангенс угла наклона прямой равняется $\Delta H/R$. Это значит, что, измеряя давление паров при двух и более температурах, можно определить теплоту парообразования. И наоборот, если известна теплота парообразования, то для построения прямолинейного графика достаточно знать одно значение давления паров.

ПРИМЕРЫ

1. Средняя температура января в Новом Орлеане равна $13,23^\circ\text{C}$. Средняя температура июля равна $28,22^\circ\text{C}$. Рассмотрим расположенный в этом городе дом, который обменивается с окружающей средой теплотой согласно соотношению $\dot{Q}_{\text{обм}} = A(T_{\text{вн}} - T_{\text{внутр}})$. (Индексы «вн» и «внутр» означают «внешняя» и «внутренняя».) Постоянная A равна $1140 \text{ кДж}/(\text{ч} \cdot \text{K})$. Предположим, что внутренняя температура $T_{\text{внутр}}$ поддерживается равной 21°C , а стоимость электроэнергии равна 5 цент за $1 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$. Вычислите среднюю суточную стоимость:

а) кондиционирования воздуха в июле, если КПД кондиционера составляет 25% от КПД идеальной машины Карно;

б) обогрева в январе при помощи электрических резисторных нагревателей;

в) обогрева в январе при помощи теплового насоса, имеющего тот же КПД, что и кондиционер.

Решение:

а) Скорость, с которой теплота поступает в дом, определяется величиной $A(T_{\text{вн}} - T_{\text{внутр}}) = 1140 (28,22 - 21) = 8235 \text{ кДж}/\text{ч}$, или $24 \times 8235 = 197\,640 \text{ кДж}/\text{сут}$. Используя переводной коэффициент $3600 \text{ кДж} = 1 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$, получаем, что приток теплоты равен $54,9 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/\text{сут}$. Для кондиционера (холодильника) с КПД, равным 0,25 КПД идеальной машины Карно, $\dot{W} = 4,0 \times \dot{Q}_2(T_1 - T_2)/T_2$, где T_1 и T_2 соответствуют здесь внешней и внутренней температурам $T_{\text{вн}}$ и $T_{\text{внутр}}$ и измеряются по абсолютной шкале. В нашем случае удобнее воспользоваться шкалой Кельвина, для которой $T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273,16$. Ясно, что если $\dot{Q}_2$ — скорость поступления теплоты в дом, то, чтобы температура внутри дома оставалась равной 21°C , эту теплоту нужно удалять. Таким обра-

зом, электроэнергия, потребляемая кондиционером, составляет $W = 4,0 \times 54,9 (7,22/294) = 5,38$ кВт·ч/сут. При цене 5 центов за 1 кВт·ч суточная стоимость будет приблизительно равна 27 центам.

б) Скорость утечки теплоты из дома в январе равна $A(T_{\text{внутр}} - T_{\text{вн}}) = 1140(21 - 13,23) = 8860$ кДж/ч, или 212640 кДж/сут. Разделив на переводной коэффициент 3600, получим 59,07 кВт·ч/сут. Если эта убыль теплоты возмещается теплотой, которую производит резисторный нагреватель, то $\dot{W} = \dot{Q}_1$, а стоимость энергии составит $0,05 \times 59,07 = 2,95$ доллара в сутки. (Здесь $\dot{Q}_1$ — скорость утечки теплоты наружу.)

в) Для теплового насоса с КПД, равным 0,25 от идеального КПД, можно записать $\dot{W} = 4,0(\dot{Q}_1)(T_1 - T_2)/T_1 = 4,0(59,07)(7,77/286,4) = 6,4$ кВт·ч/сут, или около 32 цента в сутки. Ясно, что при существующих в США ценах тепловой насос дает весьма ощутимую экономию, даже несмотря на то что его КПД равен только 25%.

2. В Денвере (штат Колорадо), находящемся на высоте 1600 м над уровнем моря, барометр показывает в определенный день давление 600 мм рт.ст. Какова в этот день температура кипения воды?

Решение

а) Для равновесия жидкость — пар уравнение (15) можно записать в виде $\Delta T/\Delta p = T(\Delta V)/\Delta H$, где ΔT — изменение температуры кипения, вызванное изменением внешнего давления Δp ; T — температура кипения, измеренная по абсолютной шкале; ΔV — увеличение объема при испарении некоторого количества жидкости; $\Delta H_{\text{исп}}$ — теплота, требующаяся для испарения этого количества жидкости.

б) Для воды $T = 100^\circ\text{C}$ (373 К) при $p = 760$ мм рт.ст. (нормальное атмосферное давление на уровне моря). Рассмотрим 1 г воды, для которой $\Delta H_{\text{исп}} = 539$ кал при 373 К, а ΔV составляет около 1674 см^3 .

в) Выразив ΔT из уравнения (15), получим $\Delta T = T(\Delta p)(\Delta V)/\Delta H_{\text{исп}}$. Заметим, что произведение $(\Delta p)(\Delta V)$ имеет размерность энергии, как и $\Delta H_{\text{исп}}$. Поэтому и ту, и другую величину следует выразить в одних и тех же единицах. Если Δp выразить в атмосферах, то получится $160/760 = 0,21$ атм. При ΔV , выраженном в кубических сантиметрах, числитель будет иметь размерность град·см³·атм. Тогда, умножая на 41,3 (чтобы перейти от калорий к см³·атм), мы переведем $\Delta H_{\text{исп}}$ в см³·атм. Таким образом, $\Delta T = 373(0,21)1674/539(41,3) = 5,61^\circ$. Так как давление уменьшилось относительно его значения на уровне моря, Δp — отрицательная величина, так же как и ΔT . Поэтому, согласно

вычислениям, температура кипения должна понизиться на $5,61^\circ\text{C}$, т. е. до $94,4^\circ\text{C}$. Действительное значение равно $93,5^\circ\text{C}$. Где в наши вычисления вкралась ошибка?

3. Давление паров хлороформа (CHCl_3) при 0°C равно 61 мм рт.ст. При 50°C оно равно 526 мм рт.ст. Какова нормальная температура кипения этого вещества? Какова молярная теплота парообразования?

Решение

а) Нормальной считается температура кипения при давлении паров 1 атм (760 мм рт.ст.). Подставляя данные в уравнение (19), получим

$$\ln\left(\frac{526}{61}\right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{273\text{K}} - \frac{1}{323\text{K}} \right),$$

$$\ln 8,623 = \frac{\Delta H}{R} (0,003663\text{ K}^{-1} - 0,003096\text{ K}^{-1}),$$

$$2,154 = \frac{\Delta H}{R} \cdot 0,000567\text{ K}^{-1},$$

так что $\Delta H/R = 2,154/0,000567 = 3799\text{ K}$. Учитывая, что $R = 1,98\text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{K})$, имеем поэтому $\Delta H = 3799R\text{ K} = 3799 \times 1,987\text{ кал} \cdot \text{K}/(\text{моль} \cdot \text{K}) = 7549\text{ кал}/\text{моль}$.

б) Снова обращаясь к уравнению (19), получим ($T_{\text{норм}}$ — нормальная температура кипения)

$$\ln(526/760) = \Delta H (1/T_{\text{норм}} - 1/323\text{ K})/R,$$

$$\ln 0,692 = \Delta H (1/T_{\text{норм}} - 0,003096\text{ K}^{-1})/R,$$

$$-0,3682 = \Delta H (1/T_{\text{норм}} - 0,003096\text{ K}^{-1})/R,$$

$$\frac{-0,3682}{\Delta H/R} = 1/T_{\text{норм}} - 0,003096\text{ K}^{-1}.$$

Согласно п. «а», $\Delta H/R = 3799\text{ K}$, поэтому

$$-0,3682/3799 + 0,003096\text{ K}^{-1} = 1/T_{\text{норм}} = 0,002999\text{ K}^{-1}.$$

Следовательно, $T_{\text{норм}} = 1/0,002999 = 333\text{ K}$. Экспериментальное значение $T_{\text{норм}}$ равно $334,7\text{ K}$ — неплохое согласие теории с экспериментом.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

С новой информацией мы в этой главе не встретились, а лишь представили старую в новой форме. Как известно, не всегда ясно, что новые формы содержатся в ранее усвоенных. Сила термодинамического метода состоит в способности выявлять то, что скрыто и не очевидно. Поэтому, чтобы иметь ясное представление о том, что действительно нужно запомнить, следует перечитать гл. 9. Кроме того, читателю должно быть небезынтересно вернуться к выводам, полученным в этой главе.

1. В настоящее время любая вырабатывающая электроэнергию станция, генераторы которой приводятся в действие тепловыми машинами, обязательно выделяет энергию в виде избытка теплоты. Количество этой энергии по крайней мере равно количеству энергии, вырабатываемому станцией в форме электричества.

2. Вообще говоря, для того чтобы передать теплоту от тела с низкой температурой телу с более высокой, требуется меньше энергии, чем для создания того же количества теплоты при более высокой температуре посредством совершения работы. Поэтому для обогрева помещений *тепловой насос* представляется термодинамически более привлекательным.

3. Измеряя величины затрачиваемой теплоты и совершаемой работы для идеальной тепловой машины, действующей между двумя резервуарами с разной температурой, можно определить отношение температур резервуаров независимо от природы рабочего тела машины. Получаемая таким образом абсолютная *термодинамическая шкала температур* совпадает с введенной ранее шкалой газового термометра. Температурным шкалам Цельсия и Фаренгейта соответствуют абсолютные шкалы Кельвина и Рэнкина.

4. Для поддержания температуры, равной абсолютному нулю, при отсутствии идеального теплоизолятора (который может исключить все тепловые взаимодействия охлаждаемого тела с окружением), потребовалось бы бесконечно большое количество энергии. Идеальные теплоизоляторы нам не известны. Отсюда следует вывод, что абсолютный нуль невозможно поддерживать; его, по-видимому, вообще нельзя реализовать.

5. Уравнение Клапейрона связывает равновесную температуру с равновесным давлением любой системы, включающей две сосуществующие фазы одного вещества, например жидкость — твердое тело, жидкость — газ или твердое тело — газ. Уравнение Клапейрона можно записать в следующем виде: $dT/dp = T(\Delta V)/\Delta H$, где dT — бесконечно малое изменение температуры системы, вызванное бесконечно малым изменением давления dp ; здесь T — абсолютная температура, ΔV — изменение объема определенного количества вещества, переходящего из одного фазового состояния в другое, а ΔH представляет собой изменение энтальпии системы, вызванное фазовым переходом данного количества вещества. Изменение энтальпии численно равно количеству теплоты, необходимому для совершения этого фазового перехода. Так как вода при замерзании расширяется, это уравнение показывает, что температура таяния льда понижается с ростом давления.

6. В случае равновесия между паром и твердым телом (или жидкостью) часто оказывается, что объем пара значительно

превышает объем твердого тела или жидкости. Если предположить, что для пара имеет место уравнение $pV = RT$, то можно вместо V в уравнение Клапейрона подставить RT/p ; тогда получим $d \ln p / dT = \Delta H / RT^2$ — уравнение, известное под названием уравнения Клаузиуса — Клапейрона. Если величина ΔH постоянна (обычно это предположение хорошо выполняется в разумном диапазоне температур), интегрирование уравнения Клаузиуса — Клапейрона дает уравнение Антуана $\ln p = A - \Delta H / RT$, где A — постоянная. Для любой заданной пары значений температур и связанных с ними давлений оно принимает вид $\ln(p_2/p_1) = (\Delta H/R)(1/T_1 - 1/T_2)$. Во всех этих уравнениях величина ΔH относится к переходу 1 моль вещества из одного фазового состояния в другое.

УПРАЖНЕНИЯ

1. После многих лет разработок компания выпустила новый сплав, предназначенный для изготовления труб и паровых котлов. В отличие от применявшихся ранее, этот сплав имеет большое преимущество: он сохраняет прочность при 1100 К, тогда как ранее максимальная рабочая температура составляла 890 К. Какой выигрыш (в процентах к стоимости топлива) дает использование нового материала для изготовления котлов и турбин на электростанции, на которой применяют охлаждающую воду с температурой 22°C?

2. Предположим, что компания по производству электроэнергии превращает в среднем 40% теплоты от сжигаемой нефти в электроэнергию. Предположим также, что домовладельцы могут покупать тепловые насосы, КПД которых составляет 30% КПД идеальной машины Карно. При какой температуре наружного воздуха тепловой насос сможет конкурировать с обогревателем на жидком топливе, превращающем в теплоту 80% теплоты сгорания нефти, если домовладелец поддерживает внутри дома температуру 20°C? Иными словами, при какой наружной температуре количество теплоты, произведенное тепловым насосом при сжигании литра нефти на электростанции, будет равно количеству теплоты, выделившемуся при сжигании литра нефти в обогревателе?

3. Дом с хорошей теплоизоляцией обогревается электрическим тепловым насосом, имеющим суммарный КПД, равный половине КПД идеальной машины Карно. При средней температуре наружного воздуха, равной -3°C , месячные расходы на электричество составляют 100 долларов. При -23°C они увеличиваются до 325 долларов. Предположим, что плата за все светильники и другие электроприборы равна 25 долларам в месяц, а скорость утечки теплоты наружу (которую должен компенсировать тепловой насос) пропорциональна разности наруж-

ной и внутренней температур. Какова внутренняя температура дома?

4. В морозильной камере домашнего холодильника поддерживается температура -32°C . Летом дневная температура окружающего воздуха равна $33,3^{\circ}\text{C}$. Холодильный коэффициент холодильника, равный Q_2/W , где Q_2 — теплота, удаляемая из морозильника, а W — требующаяся для этого работа электрооборудования, равен всего лишь 0,1 от КПД идеальной машины Карно (холодильной машины). Если электроэнергия стоит 10 центов за 1 кВт·ч, то сколько будет стоить приготовление сотни 50-граммовых кубиков льда? Теплоту плавления льда примите равной 80 кал/г и считайте, что при помещении емкости с водой в холодильник ее температура равна 25°C . Удельная теплоемкость льда равна 0,5 кал/(г·К); у воды она вдвое больше.

5. При сжигании нефти для обогрева дома каждый ее литр дает около 40 000 кДж теплоты. Предположим, что имеется обогреватель, способный выделить в пространство 70% этого количества тепла. Пусть имеется возможность приобрести тепловой насос с КПД, равным 40% от КПД идеальной машины Карно. Предположим, что средняя температура наружного воздуха в отопительный сезон равна 0°C , а внутри помещения необходимо поддерживать температуру 20°C . Если электроэнергия обходится в 7 центов за 1 кВт·ч, то какая цена на нефть сделает желательной покупку теплового насоса? (Это означает: при какой цене на нефть стоимость работы двух систем будет одинаковой?)

6. Комната, стены которой пропускают теплоту согласно закону $B(T_{\text{вн}} - T_{\text{внутр}})$, охлаждается кондиционером, КПД которого составляет $1/2$ от КПД идеальной машины Карно. Кондиционер получает энергию от электромотора мощностью 1 кВт, который превращает 90% электроэнергии в механическую работу. Если коэффициент B равен 700 Дж/(с·К), а наружная температура равна 310 К, то какова минимальная температура, которую можно достичь в комнате?

7. Аммиак кипит при -33°C . Давление его паров при 0°C равно 4,24 атм. Оцените молярную теплоту парообразования и давление паров при температуре 10°C .

8. При 35°C давление паров эфира равно 760 мм рт. ст. Его молекулярная масса равна 74, а теплота парообразования составляет 88 кал/г. Найдите давление паров эфира при 30°C .

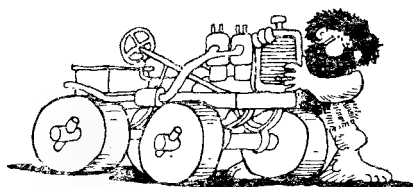
9. Когда давление равно 1 атм, глицерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ плавится при 20°C . Теплота плавления равна 50 кал/г. Плотность жидкого глицерина равна $1,2613 \text{ г/см}^3$, твердого $1,2743 \text{ г/см}^3$. Какова температура плавления твердого глицерина при давлении 100 атм?

II. ПТМ И АВТОМОБИЛЬНЫЙ ДВИГАТЕЛЬ

Суммарная действующая мощность всех первичных двигателей в США в 1979 г. равнялась приблизительно $3 \cdot 10^{10}$ л.с. Этого вполне достаточно, чтобы поразить воображение Чарли. Сюда включены все машины на электростанциях, автомобилях, в жилых домах, на заводах, в шахтах, на кораблях, самолетах и фермах, использующие в качестве источника энергии топливо, ветер или воду. (Электромоторы не учитываются. Они снабжаются энергией, вырабатываемой первичными двигателями, и поэтому считаются вторичными источниками механической работы.) Только 2,5 % этой внушительной общей мощности уходит на выработку электричества. Около 90 % находится под капотами колесных экипажей! Предположим, что в данный момент времени около 5 % этих экипажей находится на дорогах и катится со скоростью, равной половине максимально достижимой. Тогда оказывается, что на автострадах непрерывно рассеивается столько энергии, сколько производят все электростанции США, вместе взятые. В часы пик, в праздничные и выходные дни разрыв возрастает во много раз. Если же мы учтем еще, что только около 1/3 всей вырабатываемой электроэнергии расходуется на домашние нужды, то можно сделать вывод, что, как бы мы ни экономили энергию дома, мы становимся ужасно расточительными, когда находимся за рулем своих автомобилей.

Естественно, что именно автомобилисты, как правило, прежде всего самым непосредственным образом сталкиваются с превращением теплоты в работу. Поэтому следует изучить циклы, на которых основано действие большинства автомобильных энергоустановок. Среди них преобладают *двигатели внутреннего сгорания*. На соответствующей стадии цикла достигается высокая температура, причем не благодаря тепловому взаимодействию с внешним источником, а непосредственно за счет сгорания смеси топлива и воздуха, которая является рабочим телом двигателя. Удаление теплоты, т. е. охлаждение, достигается простым выхлопом сгоревшего газа и замещением его новой порцией воздушно-топливной смеси. Такое устройство привле-

Коняги — ленивы, кареты — громоздки,
Ничто не сравнить с безлошадной
повозкой.



кательно тем, что в нем не используются котел и другое оборудование для преобразования и передачи теплоты. Более того, так как все стенки и поверхности, вступающие в контакт с горячими газами, могут быть охлаждены (например, стенки цилиндра и поршень в поршневом двигателе), рабочее тело может быть намного горячее, чем элементы двигателя. В паровом котле это невозможно потому, что нагрев и охлаждение осуществляются посредством теплообмена через стенки, например стенки котла. В силу указанных причин двигатели внутреннего сгорания, как правило, и компактны, и эффективны.

ЦИКЛ ОТТО, ИЛИ ДВИГАТЕЛЬ С ИСКРОВОМ ВОСПЛАМЕНЕНИЕМ

Кем-то было замечено, что французы изобретают, немцы развивают, а американцы используют. Этот шуточный афоризм хорошо иллюстрируется историей развития автомобильного двигателя. Действительно, именно француз Альфонс Бо де Роша предложил в 1862 г. следующий четырехтактный цикл (показанный на рис. 11.1). Цикл состоит из следующих тактов:

1. Такт *впуска*, во время которого поршень в цилиндре опускается и через открытый впускной клапан втягивает внутрь горючую смесь.
2. Такт *сжатия*, во время которого при поднятии поршня и сжатии горючей смеси закрыты и впускной, и выпускной клапаны. Так как сжатие очень быстрое, его можно считать почти адиабатическим; следовательно, растут и температура, и давление.
3. *Рабочий* такт, во время которого горячий газ, возникший в результате горения, вызванного искрой на исходе такта

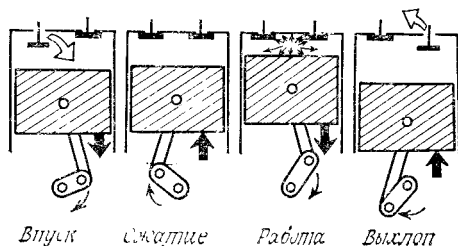


Рис. 11.1. Четырехтактный цикл Отто, используемый в современных автомобильных моторах.

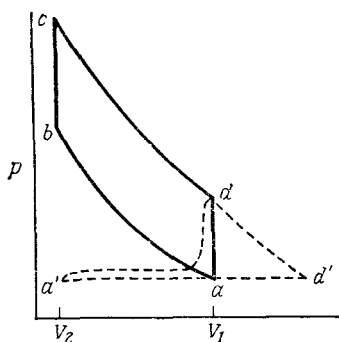


Рис. 11.2. Цикл Отто на $p—V$ (или индикаторной) диаграмме. При анализе путь da рассматривается как изохорическое охлаждение. В реальных двигателях на этом участке происходит выхлоп отработанного газа (путь da') и замещение его свежей воздушно-топливной смесью ($a'a$). Цикл Отто состоит из следующих этапов: ab — адиабатическое сжатие (изэнтропа); bc — подвод теплоты при постоянном объеме (изохора); cd — адиабатическое расширение (изэнтропа), da — охлаждение при постоянном объеме (изохора), $da'a$ — реальный выхлоп и выпуск, эквивалентные этапу da (почти изобары); $dd'a$ — возможное дополнительное расширение, при котором может быть выполнена работа.

сжатия, с большим давлением действует на поршень, толкая его вниз и совершая работу над коленчатым валом.

4. Такт *выхлопа*, в ходе которого поршень выталкивает наружу продукты сгорания через открытый выпускной клапан.

Бо де Роша был теоретиком и никакого двигателя не построил. Его идеи не находили практического применения вплоть до 1876 г., когда немецкий инженер Николаус Отто сконструировал первый действующий образец двигателя. В 1877 г. Отто был выдан патент, а в 1878 г. в Соединенных Штатах началось производство моторов. Когда речь идет о современниках, люди обычно чаще восхищаются практиками, чем мыслителями. Быть может, именно поэтому четырехтактный цикл носит имя своего конструктора Отто, а не имя изобретателя — Бо де Роша. И очень немногие из тех, кто каждый день садится за руль, слышали хотя бы одно из этих имен.

Проследим за ходом цикла по диаграмме состояний на плоскости $p—V$, показанной на рис. 11.2. Начнем с точки a . В тот момент, когда поршень находится в нижней мертвой точке выпускного такта, объем V равен V_1 . В течение такта сжатия, во время которого поршень поднимается, состояние газа изменяется по пути ab до точки b , в которой $V = V_2$. Так как поршень движется довольно быстро, времени на теплообмен между газом и стенками цилиндра практически не остается, так что сжатие можно считать адиабатическим. В точке b искра воспламеняет смесь, которая горит так быстро, что движением поршня во время горения можно пренебречь. Таким образом, сгорание создает приток теплоты при постоянном объеме, что и вызывает рост давления и температуры по линии bc до точки c .

По существу, приток теплоты происходит в результате химической реакции, однако для анализа удобно заменить стадию

сгорания полностью эквивалентным тепловым взаимодействием газа и внешнего источника теплоты. Затем поршень начинает свой рабочий ход вниз, во время которого газ расширяется (вновь почти адиабатически) вдоль линии cd . В реальном двигателе в точке d открывается выпускной клапан и поршень поднимается, выталкивая продукты сгорания. После этого вводится свежая порция смеси, так что цикл замыкается в точке a . Эта довольно сложная последовательность процессов, включающая газообмен в двигателе, показана на диаграмме пунктирной линией $da'a$. Однако сложный процесс впуска-выпуска можно аппроксимировать таким же образом, как и путь bc . Он соответствует простому отводу теплоты при постоянном объеме по линии da , и в принципе его можно заменить тепловым взаимодействием газа с внешним холодильником. Итак, перечислим еще раз ключевые этапы цикла Отто:

- 1) адиабатическое сжатие ab ;
- 2) изохорический подвод тепла bc ;
- 3) адиабатическое расширение cd ;
- 4) изохорический отвод тепла da .

Используя те же методы, что и при анализе цикла Карно, определим идеальный КПД цикла Отто. Вспомним, что, согласно уравнению (19) гл. 8 (см. также утверждение 19 в гл. 9), при адиабатическом расширении или сжатии 1 моль газа совершает работу

$$W = -C_V(T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}}). \quad (1)$$

Следовательно, в показанном на рис. 11.2 цикле Отто

$$\begin{aligned} W_{ab} &= -C_V(T_b - T_a), \\ W_{bc} &= 0 \text{ (объем не меняется),} \\ W_{cd} &= -C_V(T_d - T_c), \\ W_{da} &= 0 \\ \hline W_{\text{рез}} &= -C_V(T_b - T_a + T_d - T_c). \end{aligned} \quad (2)$$

Нас интересует КПД W/Q_{bc} , или отношение результирующей работы к затраченной теплоте, т. е. теплоте, выделенной сгоревшим топливом. Согласно первому началу термодинамики, для бесконечно малого изменения внутренней энергии в изохорическом процессе имеем выражение

$$dU = C_V dT = \delta q. \quad (3)$$

После интегрирования от начальной до конечной температуры получаем

$$Q_{bc} = C_V(T_c - T_b). \quad (4)$$

Объединим уравнения (2) и (4) и выполним некоторые преобразования; это дает

$$\frac{W}{Q_{bc}} = \frac{T_c - T_b + T_a - T_d}{T_c - T_b} = 1 - \frac{T_a - T_d}{T_b - T_c}. \quad (5)$$

В гл. 8 [см. уравнение (25)] было показано, что при адиабатическом сжатии или расширении величина TV^{R/C_V} остается постоянной. Следовательно, можно записать

$$T_b/T_a = (V_1/V_2)^{R/C_V} = T_d/T_c, \quad (6)$$

откуда

$$T_b/T_c = T_a/T_d. \quad (7)$$

Вычтем единицу из обеих частей уравнения; тогда имеем

$$T_b/T_c - 1 = T_a/T_d - 1, \quad (8)$$

или

$$\frac{T_b - T_c}{T_c} = \frac{T_a - T_d}{T_d}, \quad (9)$$

что дает

$$\frac{T_a - T_d}{T_b - T_c} = \frac{T_d}{T_c}. \quad (10)$$

Объединив этот результат с уравнениями (5) и (6), получим

$$W/Q_{bc} = 1 - T_d/T_c = 1 - (V_2/V_1)^{R/C_V}. \quad (11)$$

Отношение объема V_2 цилиндра в тот момент, когда поршень находится в нижней мертвой точке, к объему V_1 при верхнем положении поршня известно как *степень сжатия*, которую мы обозначим через α . Так,

$$W/Q_{bc} = 1 - (1/\alpha)^{R/C_V}. \quad (12)$$

Это выражение говорит, что КПД двигателя, работающего на основе цикла Отто, с ростом степени сжатия увеличивается. В пределе, с приближением степени сжатия к бесконечности, КПД двигателя мог бы достигнуть 100%! К сожалению, для достижения бесконечной степени сжатия был бы необходим цилиндр непомерной длины; тогда объем V_2 всегда был бы исчезающе мал. Кроме того, полученное давление было бы очень трудно удержать!

Интересно сравнить КПД циклов Карно и Отто. В цикле Карно, действующем между нагревателем с температурой T_c и холодильником с температурой T_a , имеем, согласно ПТМ,

$$W/Q_c \leq (T_c - T_a)/T_c = 1 - T_a/T_c. \quad (13)$$

Правая часть неравенства (13) представляет собой максимальный КПД любого двигателя, работающего между термостатами с двумя температурами T_a и T_c . Согласно уравнению (11), для цикла Отто

$$W/Q_{bc} = 1 - T_d/T_c.$$

Таким образом, КПД цикла Карно превосходит КПД цикла Отто на такую величину, на какую T_d/T_c превосходит T_a/T_c . Это происходит потому, что в машине Карно поглощение теплоты идет полностью при наивысшей температуре, а отдача теплоты соответственно полностью при наинизшей температуре. В двигателе Отто теплота поглощается в температурном интервале от T_b до T_c , а отдается в интервале от T_d до T_a . В реальном двигателе Отто вся отдача теплоты в действительности происходит при наивысшей температуре T_d , так как при этой температуре весь газ выбрасывается через выпускной клапан.

Кроме того, заметим, что при температуре T_d давление горячего газа превышает атмосферное давление p_a . Следовательно, дальнейшее расширение может дать дополнительную работу. Ее величина соответствует площади, заключенной на диаграмме состояний между пунктирными линиями, соединяющими точки d , d' и a (см. рис. 11.2).

В те времена, когда в авиации применялись двигатели Отто, эта работа часто использовалась. Выхлопным газам давали возможность расширяться через турбину, приводившую в действие компрессор. Компрессор повышал давление газа, который поступал в цилиндр во время такта впуска, т. е. в точке a . Такое устройство позволяло сжигать больше воздуха и горючего за цикл. Так называемый турбонаддув увеличивал мощность двигателя сверх той, которую можно было достичь при естественном «дыхании» мотора. Повышение мощности было особенно важно для полета на больших высотах. Раньше устройства для турбонаддува иногда применялись и для двигателей легковых автомобилей. Теперь их совмещают с двигателями Отто в основном в гоночных машинах. Даже при учете экономии горючего, получаемой благодаря увеличению КПД, цена устройств для турбонаддува слишком высока и их повсеместное использование не оправдано. Однако не следует думать, что КПД двигателя не важен или что никто не заботится об экономии топлива. Напротив, конструкторы автомобилей продолжают предпринимать попытки повысить КПД двигателей. Они ищут более экономичный способ повышения степени сжатия, польза которого была продемонстрирована выше. Однако повысить степень сжатия все же не так просто. Ниже будут рассмотрены некоторые связанные с этим вопросы.

ИГРА С ОКТАНОВЫМ ЧИСЛОМ

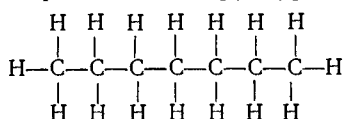
Как видно из выражения (12), КПД цикла Отто непосредственно зависит от степени сжатия. Поэтому желательно сделать ее как можно больше. Роста степени сжатия можно добиться механическим путем, уменьшив свободный объем цилиндра в тот момент, когда поршень находится в верхней мертвой точке. К сожалению, подобное осуществление высокой степени сжатия сопряжено с некоторыми проблемами.

В рассматриваемом идеальном цикле теплота передается рабочему телу при постоянном объеме. В реальном двигателе поршень перемещается, а горение происходит не мгновенно. Из-за этого теплота поступает в течение некоторого интервала времени, так что объем успевает измениться. Чтобы большая часть процесса сгорания (передачи тепла) происходила при наименьшем объеме, искру обычно зажигают не в тот момент, когда поршень достигает верхней мертвой точки, а немного раньше. Для распространения пламени по смеси требуется некоторое время, поэтому пиковое давление достигается, когда поршень начнет двигаться вниз. Как известно, при адиабатическом сжатии по мере уменьшения объема растут и температура, и давление. В смеси бензина с воздухом рост температуры и давления вызывает преждевременное, «допламенное», окисление горючего.

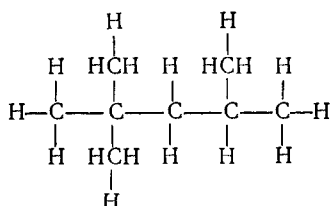
Продукты таких допламенных реакций горят значительно быстрее, чем молекулы исходных углеводородов. Действительно, при воспламенении такой подготовленной смеси искрой пламя распространяется столь быстро, что происходит так называемая детонация. Она сопровождается ударной волной, по звуку похожей на удар грома или на выстрел. Возникают хорошо слышимые свист и стук; кроме того, на поршень и подшипники действует внезапная импульсная нагрузка, в результате чего они могут разрушиться. Пиковое давление возникает прежде, чем поршень достигает верхней мертвой точки, поэтому происходит потеря мощности. Появление детонации (стука) практически ограничивает увеличение степени сжатия в двигателе Отто. Проведено громадное количество работ с целью исследования явления стука и разработки способов его преодоления. До конца явление стука так и не понято, однако некоторые полезные представления уже получены.

Бензин в основном представляет собой смесь молекул углеводородов, имеющих от 6 до 10 атомов углерода. Когда атомы углерода образуют прямую цепочку, детонация (стук) появляется уже при относительно низких степенях сжатия. Если атомы углерода образуют разветвленные цепи, стук становится серьезной проблемой лишь при гораздо больших степенях сжатия. Рассмотрим, например, нормальный гептан. Обозначая, как

обычно, буквой Н атомы водорода, а буквой С — атомы углерода, гептан можно представить структурной формулой



Обычный гептан очень склонен к детонации. С другой стороны, изооктан



сильно разветвлен и весьма устойчив к детонации. Эти два соединения представляют собой предельные случаи. Они являются основой для построения шкалы, измеряющей устойчивость топлива к детонации.

Шкала октановых чисел построена следующим образом. В одноцилиндровом тестовом двигателе, специально устроенном так, чтобы можно было создавать разные степени сжатия, сжигаются смеси нормального гептана и изооктана. Степень сжатия каждой смеси повышают до тех пор, пока не начнется стук определенной интенсивности. Если эту критическую степень сжатия изобразить в зависимости от процентного содержания изооктана в смеси, то получится график типа представленного на рис. 11.3. Чтобы определить устойчивость к детонации произвольной смеси топлив, ее образец сжигают в тестовом двигателе. При этом выясняется, при какой степени сжатия возникает стук определенной интенсивности.

Горючему присваивают соответствующее **октановое число**. Оно равно процентному содержанию изооктана в смеси изооктана с нормальным гептаном, если при одинаковой степени сжатия интенсивность стука у этой смеси и у тестируемого горючего одинакова. Например, если состав ведет себя как смесь изооктана с гептаном в отношении 80 к 20, то октановое число равно 80. Некоторые виды горючего имеют октановые числа больше 100. Это означает, что горючее устойчиво по отношению к детонации при степенях сжатия более высоких, чем те, при которых даже чистый изооктан очень сильно стучит. Соответствующее октановое число определяется по прямой, полученной путем экстраполяции основного графика (т. е. по пунктирному продолжению сплошной линии на рис. 11.3).

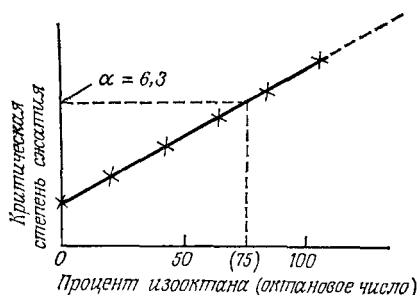
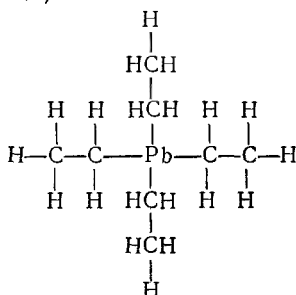


Рис. 11.3. Шкала октановых чисел. Линия определена при помощи тестового двигателя путем изменения степени сжатия смесей изооктана с нормальным гептаном. Например, бензин при критической степени сжатия, равной 6,3, обладает такой же устойчивостью к детонации, как и смесь из 25% гептана и 75% октана. Такому бензину присваивается октановое число 75.

Другой важный результат исследований детонации заключается в следующем. Было обнаружено, что при добавлении к бензину соединения, называемого тетраэтилсвинцом, стук прекращается. Это вещество имеет следующую структурную формулу (Pb — атом свинца):



При растворении в литре бензина всего нескольких кубических сантиметров тетраэтилсвинца октановое число значительно увеличивается. Повышение содержания в бензине молекул с разветвленными цепочками обходится значительно дороже, чем добавление тетраэтилсвинца к продукту прямой перегонки. Именно поэтому через двигатели внутреннего сгорания ежегодно проходят миллионы килограммов тетраэтилсвинца. Свинец выбрасывается в виде мельчайших частиц солей свинца. Они рас-



Удвоить скорость хочешь ты? Утроить, может быть?
Большим октановым числом проблему не решить!

пыляются в воздухе, которым мы дышим, в воде, которую мы пьем, и в почве, на которой мы выращиваем себе пищу.

В наш век научно-технической революции концентрация свинца и его соединений в окружающей среде постоянно растет. И хотя симптомы отравления свинцом, ртутью и другими тяжелыми металлами известны уже много лет, только теперь стало ясно, что продолжительное воздействие даже низких концентраций этих веществ опасно. Множество случаев отравления свинцом было связано со свинцовыми пигментами, некогда широко применявшимися при производстве красок. Сейчас от использования таких пигментов в основном отказались. Нельзя с полной уверенностью утверждать, что свинец в выхлопных газах отравляет людей таким же образом. Однако использование тетраэтилсвинца в бензине может создать угрозу для здоровья, и теперь его применение сокращается. Прежде чем установить причину этого, изучим двигатель Дизеля — «младший брат» двигателя Отто, — в котором достигаются высокие степени сжатия и большие КПД и при этом удается избежать детонации.

ПОСЛУШНЫЙ ДВИГАТЕЛЬ ДИЗЕЛЯ

Почти 25 лет спустя после того, как Отто построил первый удачный образец двигателя с искровым воспламенением, его соотечественник Рудольф Дизель получил патент на двигатель, основанный на цикле сжатие — воспламенение и с тех пор носящий его имя. Дизель задался целью построить двигатель, способный сжигать угольную пыль. Хотя в этом он и не преуспел, его двигатель значительно менее разборчив по отношению к сорту горючего, чем двигатель Отто. Двигатель Дизеля может сжигать низкосортную нефть, имеющую высокую температуру кипения, и производить больше работы на единицу израсходованного горючего. Хотя сегодня многие легковые автомобили и оснащены двигателями Дизеля, большинству людей они знакомы лишь как шумные, зловонные и дымные моторы грузовиков, автобусов и железнодорожных локомотивов. (Эти двигатели тоже имеют отчасти французское происхождение: их изобретатель — немец, родившийся в Париже.)

Основное функциональное различие двигателей Дизеля и Отто состоит в том, каким образом происходит воспламенение. В двигателе Отто смесь бензина с воздухом сжимается, а затем воспламеняется электрической искрой. В двигателе Дизеля адиабатически сжимается чистый воздух, причем степень сжатия здесь примерно в два раза больше, чем в двигателе Отто. Температура сжатого воздуха к исходу такта настолько велика, что при впрыскивании топливная смесь загорается самопроизвольно. Впрыскивание, смешивание и горение топлива требуют

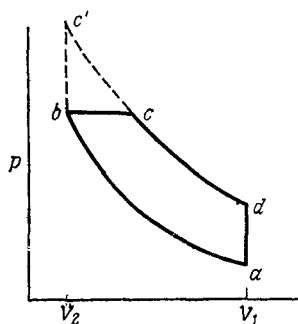


Рис. 11.4. Цикл Дизеля. Штриховые линии показывают, что происходит в цикле Отто при той же степени сжатия. Различие состоит в том, что изохорический нагрев bc' , имеющий место в цикле Отто, заменен в двигателе Дизеля изобарическим нагревом bc .

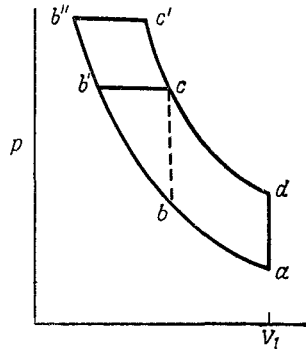
относительно долгого времени. При этом поршень, совершающий рабочий ход, движется вниз и объем газа увеличивается. Таким образом, передача тепла происходит при постоянном давлении, а не при постоянном объеме, как в цикле Отто, что показано на рис. 11.4. Цикл начинается в точке a , где поршень находится в нижней мертвой точке. От a до b происходит адиабатическое сжатие. Впрыскивание топлива и горение происходят изобарически (участок bc). Рабочий ход продолжается и при адиабатическом расширении от c до d . Следующий этап у четырехтактных циклов Дизеля и Отто аналогичен. В ходе такта выхлопа поршень выталкивает отработавший газ. На этапе впуска поступает свежий воздух, и цикл замыкается в точке a .

В идеализированном цикле Дизеля последовательность впуска — выпуска эквивалентна отдаче теплоты при постоянном объеме, использованном также в цикле Отто. Она представлена вертикальной линией от d до a . Так же как и в двигателе Отто, можно получить дополнительную работу за счет пропускания выпущенного газа через турбину. Газ при этом расширяется и его давление падает от значения, соответствующего точке d , до атмосферного. В двигателях Дизеля этот дополнительный этап применяется гораздо чаще, чем в двигателях Отто, поскольку в первом случае КПД играет более значительную роль. Двигатели Дизеля устанавливаются на грузовиках, кораблях, локомотивах, где они работают более или менее непрерывно. Легковой же автомобиль, как правило, ездит всего лишь в течение времени, составляющего 5% от общего времени эксплуатации. Поэтому компрессоры наддува и другие сберегающие топливо устройства целесообразнее устанавливать на двигателях Дизеля. Однако можно ожидать, что по мере роста цен на горючее автомобильные двигатели также будут становиться сложнее и дороже за счет устройств для экономии горючего.

Главное различие между циклами Отто и Дизеля заключается в особенностях процессов сгорания. Цикл Отто имеет одина-

Рис. 11.5. Сравнение циклов Отто и Дизеля. На практике двигатели Дизеля работают при значительно больших, чем в двигателях Отто, пиковых давлениях, поэтому их КПД значительно больше.

$abcd$ — цикл Отто; $ab'cd$ — цикл Дизеля с тем же пиковым давлением; $ab''c'd$ — цикл Дизеля с большим пиковым давлением.



ковый с циклом Дизеля такт сжатия, от a до b (на рис. 11.4), где горение и теплообмен происходят при постоянном объеме (пунктирная линия от b до c'). Последующее адиабатическое расширение (до d) ограничивает большую площадь на p — V -диаграмме, следовательно, за цикл выполняется большая работа. Таким образом, при одинаковой степени сжатия двигатель Отто имеет больший КПД, чем двигатель Дизеля. Тогда почему же двигатели Дизеля все-таки привлекают внимание? Дело в том, что в них достигаются большие степени сжатия, а значит, и большие *рабочие* КПД. Если бы двигатель Отто работал при таких высоких степенях сжатия, то воздушно-топливная смесь воспламенилась бы задолго до конца такта сжатия. Возник бы резкий стук, и в результате уменьшился КПД. В действительности двигатель, возможно, вообще не заработал бы. В двигателе Дизеля топливо впрыскивается только после сжатия воздуха, т. е. в верхней точке такта сжатия, поэтому преждевременное воспламенение исключено.

Целесообразно сравнить два цикла с точки зрения пикового давления. Обратимся к рис. 11.5. Цикл Отто изображается линией $abcd$, цикл Дизеля — линией $ab'cd$. Ясно, что в этом случае площадь, ограниченная циклом Дизеля, превосходит площадь, ограниченную циклом Отто. Нетрудно показать, что такое увеличение площади указывает на больший КПД. Согласно первому началу термодинамики, $Q_{bb'c} = (U_c - U_b) + W_{bb'c} = Q_{bc(dV=0)} + W_{bb'c}$. Иначе говоря, разность между количеством теплоты, требующейся на изобарический теплообмен в цикле Дизеля, и количеством теплоты, поглощаемым изохорически в цикле Отто, равна разности количеств совершенной работы, т. е. $W_{ab'cd} - W_{abcd} = W_{bb'c}$. Таким образом, при равных пиковых давлениях КПД цикла Дизеля больше, чем цикла Отто, ввиду того что

$$\eta_{\text{Дизель}} = \frac{W_{ab'cd}}{Q_{bb'c}} = \frac{W_{abcd} + W_{bb'c}}{Q_{bc} + W_{bb'c}} > \frac{W_{abcd}}{Q_{bc}} = \eta_{\text{Отто}}. \quad (14)$$

Мы можем написать такое неравенство потому, что прибавление одинаковых величин и к числителю, и к знаменателю правильной дроби всегда увеличивает ее значение. Двигатели Дизеля обычно рассчитаны на значительно большее пиковое давление, чем их собратья — двигатели Отто. Поэтому линия $ab''c'd$ может служить основой для еще более точного сравнения двух циклов. На диаграмме состояний она ограничивает значительно большую площадь, чем график реально работающего цикла Отто.

Другое функциональное удобство двигателей Дизеля состоит в том, что их цикл всегда начинается при одинаковом исходном давлении. На изменение нагрузки они отвечают изменением количества горючего, впрыскиваемого в горячий сжатый воздух. В двигателе Отто количество поступающего горючего регулируется дроссельным клапаном, меняющим давление впуска. Если воздушно-топливная смесь впускается при малых нагрузках на двигатель, то среднее давление за цикл невелико. При таких условиях сгорание, как правило, неполное, тогда как тепловые потери, связанные с взаимодействием со стенками, намного больше обычных. Значит, с уменьшением нагрузки КПД двигателя Отто сильно понижается. В двигателе Дизеля и при частичной нагрузке КПД остается высоким.

Третье преимущество двигателя Дизеля связано с его способностью использовать низкосортные виды топлива. Правда, для владельцев быстроходных легковых машин это не играет роли, ведь основную часть стоимости горючего составляют налоги, которые исчисляются исходя из литража, а не из цены горючего (речь идет о США. — *Ред.*). Иначе обстоит дело с топливом для кораблей и стационарных установок: здесь низкая стоимость топлива, которая рассчитывается исходя из литража, весьма важна.

Способность потреблять горючее низких сортов, разумеется, важна. Однако самая привлекательная черта двигателей Дизеля — пониженный расход горючего. Например, обычно машина с двигателем Дизеля пробегает существенно больше километров на литр затраченного горючего, чем машина с двигателем Отто. Между тем у двигателя Дизеля есть и недостатки. Ясно, что из-за необходимости использования высоких степеней сжатия и больших рабочих давлений двигатель Дизеля делают массивней; его дороже изготовить. Поэтому в тех случаях, когда важно снизить вес, преимущество зачастую оказывается на стороне двигателя Отто. Из-за своей тяжеловесности двигатель Дизеля весьма инерционен, и многих водителей огорчает его плохая приемистость. Различие между двумя братьями из семьи двигателей внутреннего сгорания проявляется особенно ярко, если сравнить двигатели Дизеля и Отто, используемые для транс-

портных целей. Самый широко распространенный на железнодорожных локомотивах двигатель Дизеля имеет 16 цилиндров, весит 14 тонн и развивает тягу 1500 л. с. Один из лучших авиационных моторов времен второй мировой войны, работающий на основе цикла Отто и тоже развивающий мощность 1500 л. с., имел всего лишь 12 цилиндров и весил только полтонны! Однако, несмотря на относительную массивность и медлительность, двигатели Дизеля постепенно вытесняют двигатели Отто даже в легковых автомобилях. Как вы можете убедиться сами, их становится все больше на дорогах.

КПД И ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА

Согласно неумолимому закону природы, в любой тепловой машине высокого КПД превращения теплоты в работу можно достичь только при высоких температурах цикла. Так, в двигателях внутреннего сгорания для повышения КПД и увеличения пробега на единицу объема затраченного горючего применяют высокие степени сжатия. Однако в двигателях Отто высокие степени сжатия сопровождаются появлением стука. Вместе с тем мы видели, что эти трудности можно в определенной степени устранить, добавляя к бензину тетраэтилсвинец или используя углеводороды с сильно разветвленными углеродными цепочками. Считается, однако, что добавление свинца к бензину увеличивает риск загрязнения окружающей среды. Однако если пойти на лишние расходы, то для достижения высоких степеней сжатия можно увеличить в применяемом бензине долю разветвленных углеводородов. Цикл Дизеля дает возможность применить другой способ получения высоких степеней сжатия и достижения большого КПД. Если смириться с его несколько замедленным действием, то он позволяет получить значительную экономию.

Однако большие степени сжатия неизбежно сопровождаются высокими температурами, а последние независимо от способа их получения дают нежелательный побочный эффект. При высоких температурах в выхлопных газах повышается концентрация окиси азота. Фактически, чем выше температура цикла, тем с большей скоростью образуется окись азота. Это вещество имеет формулу NO , где N представляет собой атом азота, а O — атом кислорода.

Покинув выхлопную трубу и смешавшись с окружающим воздухом, NO окисляется до NO_2 . Это едкий газ, который и придает смогу коричневатый оттенок. По иронии природы, загрязнение окислом азота становится все серьезней в результате попыток снизить количество другого поллютанта (загрязняющего воздух компонента автомобильного выхлопа). Раньше проблема смога в местах, подобных Лос-Анджелесу, была связана с

наличием в выхлопных газах несгоревших углеводов. Глаза Чарли стали бы слезиться от дыма; он решил бы, что нужно искать огонь. Однако тщательное химическое расследование установило, что под действием солнечных лучей и атмосферного кислорода эти выхлопные углеводороды окисляются и образуют вредные раздражители. Они-то и щекочут нос, вызывают слезы на глазах и, по-видимому, ответственны за еще более опасные заболевания. Чтобы уменьшить примесь углеводов в выхлопе, двигатели приспособили к использованию обедненных смесей топлива. Избыток кислорода при этом гарантировал полное сгорание бензина. Однако тогда лишний кислород оказывается способным к реакции с азотом, составляющим 80% атмосферного воздуха, впускаемого в двигатель. В результате по мере уменьшения углеводородной компоненты выхлопа автомобилей в нем росла концентрация окислов азота.

С целью решения этой дилеммы Агентство по охране окружающей среды установило ограничения не только на выделение углеводов, но и на количество выпускаемых в атмосферу окислов азота. Производители автомобилей ответили тем, что понизили степени сжатия в своих двигателях и ввели вторичное использование некоторого количества выхлопных газов в качестве добавки к поступающей воздушно-топливной смеси. В результате было достигнуто снижение пиковых температур и ослабление потока NO_x (обозначение всех окислов азота). Однако, как с огорчением убедились покупатели новых машин в 1974 г., это значительно уменьшает пробег на единицу объема затраченного горючего. В 1975 г. были внедрены каталитические глушители для очистки выхлопных газов от остаточных углеводов. Эти глушители обогащают кислородом дополнительный поток воздуха, примешиваемый к выхлопному газу. Они позволили производителям повысить и степень сжатия, и отношение количества горючего к количеству воздуха в смеси. Таким образом удалось сохранить прежний КПД. Однако катализатор в глушителе быстро отравляется соединениями свинца, поэтому нужно было применять не содержащее свинец топливо. Так необходимость устранить опасность отравления свинцом людей в конечном счете привела к необходимости устранить возможность отравления свинцом каталитических глушителей!

Большинство инженеров полагает, что каталитический глушитель — скорее временная мера, а не долгосрочное решение проблемы загрязнения. Более приемлемой альтернативой может стать двигатель с так называемой «стратифицированной» загрузкой. Горючее в нем подается неравномерно, таким образом, чтобы оптимизировать процесс сгорания в отношении стука, загрязнения среды и эффективности горения. Например, в одной модели японской «Хонды» сжигание богатой топливом смеси на-

чинается в предварительной камере. Затем в основном цилиндре образовавшийся отработанный газ смешивается с остатком смеси с низким содержанием бензина. До 1980 г., когда были введены еще более строгие ограничения, выхлоп такого двигателя не нуждался в последующей обработке (в каталитическом глушителе). Дальнейшее усовершенствование «стратифицированной» загрузки может исключить дополнительные устройства для обработки выхлопа.

В отсутствие перегрузок двигателя Дизеля способны полностью сжигать углеводороды. Однако они создают изрядный поток NO_x . Каждый, кто когда-либо ехал за тяжело нагруженным трейлером на подъеме, знает, что неумелые водители могут заставить свой двигатель дымить подобно вытяжной трубе. В настоящее время существует мнение, что отдельные частицы в выхлопе двигателя Дизеля канцерогенны. За возникновение этих специфических продуктов ответственны процессы впрыскивания топлива и сгорания, используемые в двигателях Дизеля.

Техника способна решить проблемы загрязнения окружающей среды и снять угрозу здоровью людей и без запрещения использования циклов Отто и Дизеля для нужд транспорта. С другой стороны, можно направить усилия на развитие новых видов транспорта. Например, можно более эффективно запастись электроэнергией и возродить электромобиль. Могут выдвинуться также другие виды тепловых двигателей, среди которых есть несколько кандидатов в лидеры. Большинство их основано на внешнем сгорании, как в паровой машине. Значительно легче контролировать устойчивое (стационарное) и непрерывное горение при атмосферном давлении, которое не дает столь высоких температур. Применение такого способа позволит понизить количество как несгоревших углеводородов, так и окислов азота. С другой стороны, в любой системе с внешним сгоранием температура цикла ограничена тепловой прочностью материалов и не превышает 900 К, что составляет примерно половину эффективной температуры в двигателе внутреннего сгорания. Поэтому КПД станет существенно ниже, двигатели при той же выходной

*Экономия? Я — ва! Экономить я мастак.
Жаль, машина экономить не научится никак!*



мощности будут значительно тяжелее, а время разгона будет больше. Маневренность автомобиля может уменьшиться так, что возрастет угроза аварий. Однако, несмотря на эти трудности, ветры перемен уже дуют. Даже при жизни современного поколения возможно возрождение некогда гордого парового автомобиля! Наиболее приемлемый кандидат — это цикл Стирлинга. Он когда-то использовался в двигателях на горячем воздухе, которые широко применялись для водяных насосов. Этот цикл описан в конце главы, в задачах 7 и 8.

ПРИМЕР

Одна из последних моделей автомобиля снабжена шестицилиндровым двигателем со степенью сжатия, равной 9,0. Для выполнения требований закона относительно наличия в выхлопном газе окислов азота следующая модель машины была снабжена реконструированной головкой цилиндра, которая давала степень сжатия 7,0. Пробег первой модели составлял в среднем 7,6 км на 1 л горючего при скорости 80 км/ч. Если пробег на 1 л горючего пропорционален КПД двигателя, то каким пробегом на 1 л горючего должна обладать новая модель? Предположите, что для сжигаемых газов $C_v = 2,7R$.

а. Как указывалось выше [см. (12)], КПД идеального цикла Отто определяется выражением

$$W/Q_1 = 1 - (1/\alpha)^{R/C_v}.$$

б. Если степень сжатия α равна 9,0, а $C_v = 2,7R$, то

$$W/Q_1 = 1 - (1/9)^{1/2,7} = 1 - (1/9)^{0,37}.$$

Чтобы оценить величину $(1/9)^{0,37}$, заметим, что она равна $1/(9)^{0,37}$. Вспомним, что $\lg x^n = n \lg x$. Поэтому $\lg 9^{0,37} = 0,37 \lg 9 = 0,37 \times 0,9542 = 0,3530 = \lg 2,25$, откуда $W/Q_1 = 1 - 1/2,25 = 1 - 0,444 = 0,556$.

в. Аналогично если $\alpha = 7,0$, то $W/Q_1 = 1 - (1/7)^{0,37} = 0,512$.

г. Мы предположили, что пробег на 1 л горючего прямо пропорционален КПД. Тогда новая модель будет пробегать $(0,512/0,556) \times 7,6 = 7,1$ км/л.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. В двигателях, применяемых в большинстве машин, рабочее тело нагревают, сжигая внутри цилиндра воздушно-топливную смесь. Процесс охлаждения состоит в выхлопе сгоревшего газа и замещении его новой порцией воздушно-топливной смеси. Та-

кие моторы называются двигателями *внутреннего сгорания*. Они привлекательны тем, что не нуждаются в котле, а также тем, что рабочее тело в них может быть значительно горячее, чем в системах, основанных на теплообмене через какую-либо стенку.

2. В большинстве автомобильных двигателей используется цикл Отто. Цикл назван в честь немецкого инженера, впервые построившего четырехтактный двигатель, который был придуман французом Бо де Роша. Цикл Отто состоит из адиабатического сжатия, нагрева при постоянном объеме, адиабатического расширения и охлаждения при постоянном объеме. Воздушно-топливная смесь поджигается электрической искрой. Поэтому иногда двигатели с циклом Отто называют моторами с искровым воспламенением.

3. Отношение объема цилиндра в тот момент, когда поршень находится в нижней мертвой точке, к его объему в верхней точке хода поршня называется *степенью сжатия*. Чем выше степень сжатия, тем выше КПД. В двигателях Отто практический верхний предел степеней сжатия определяется возникновением детонационного воспламенения, или *стука*. Горючее, содержащее сильно разветвленные углеводороды или небольшое количество соединения, именуемого тетраэтилсвинцом, более устойчиво к возникновению детонации и может быть использовано при больших степенях сжатия. *Октановое число* характеризует устойчивость горючего по отношению к детонации. Чем выше это число, тем выше степень сжатия, которую можно получить, не вызвав детонации. Бессмысленно использовать горючее с более высоким октановым числом, чем это требуется для данного мотора.

4. Другой широко распространенный вариант двигателя внутреннего сгорания основан на цикле, предложенном немецким инженером Рудольфом Дизелем. Цикл состоит (по порядку) из адиабатического сжатия, изобарического нагрева, адиабатического расширения и изохорического охлаждения. В двигателе Дизеля горючее впрыскивается в цилиндр после адиабатического сжатия воздуха. Температура воздуха так высока, что воспламенение происходит самопроизвольно. Поскольку горючее горит в процессе впрыскивания, не происходит накопления негоревшей воздушно-топливной смеси, которая вызывает детонацию и стук. Следовательно, в двигателях Дизеля степень сжатия может быть значительно больше, чем в двигателях с циклом Отто. По этой причине, а также потому, что при частичной нагрузке КПД двигателей Дизеля остается высоким, эти двигатели обычно более эффективны, чем их собратья с искровым воспламенением. Более того, они работают на низкосортных, менее дорогих видах горючего. Однако они тяжелы, сильно шумят, производство их обходится дороже, поэтому и в легковых автомобилях их пока применяют редко. Двигатели Дизеля ставят на

грузовики, автобусы, железнодорожные локомотивы и корабли. По мере роста цен на горючее двигатели Дизеля наверняка будут все шире и шире использоваться и в легковых автомобилях.

5. Практически все современные двигатели внутреннего сгорания загрязняют атмосферу несгоревшими или частично окисленными углеводородами, окислами углерода, азота, серы и соединениями свинца. Благодаря достижениям техники проблемы загрязнения, видимо, удастся решить уже в ближайшее время. Однако в конечном итоге в двигателях будущего, возможно, придется отказаться от привычных циклов Отто и Дизеля.

УПРАЖНЕНИЯ

1. В двигателе, работающем по циклу Отто, степень сжатия равна 6, пробег машины, в которой он установлен, равен 5,7 км на 1 л горючего при скорости 64 км/ч. Предположим, что отношение КПД цикла к величине пробега на единицу объема затраченного горючего постоянно, а эффективная величина C_V газа в двигателе равна $2R$. Чему будет равен пробег на 1 л горючего, если степень сжатия увеличится до 9?

2. Допустим, что 1 моль идеального газа проходит идеальный цикл Дизеля, в котором степень сжатия равна 16, а повышение температуры за время поступления теплоты при постоянном давлении равно 1500 К. Кроме того, предположим, что газ обладает теплоемкостью $C_V = 2R$, а начальные температура и давление равны соответственно 300 К и 1 атм. Нарисуйте цикл на $p - V$ -диаграмме. Чему равна результирующая работа? Чему равен КПД?

3. При тех же характеристиках газа и начальных условиях, как и в предыдущей задаче, нарисуйте диаграмму, вычислите результирующую работу и определите КПД для 1 моль идеального газа, проходящего цикл Отто, если степень сжатия равна 8, а повышение температуры при изохорическом теплообмене составляет 1500 К.

4. Допустим, что в цикле Дизеля, описанном в задаче 2, этап изохорического охлаждения заменен продолжением адиабатического расширения до начального давления в 1 атм с последующим изобарическим сжатием до начального объема. Сколько будет получено дополнительной работы за цикл? (Заметим, что основную часть этого предполагаемого увеличения работы можно получить, пропуская выхлопные газы через турбину.) На сколько возрастет КПД цикла?

5. Допустим, что двигатель Отто с циклом, описанным в задаче 3, снабжен турбиной для выхлопных газов. Турбина производит работу, эквивалентную той, которая получается при за-

мене изохорического охлаждения адиабатическим расширением до 1 атм и изобарическим сжатием до начальных условий. Сколько будет произведено дополнительной работы? Насколько возрастет КПД?

6. Двигатель Дизеля работает по следующему циклу (в начальной точке давление, объем и температура равны соответственно p_0 , V_0 и T_0):

- а) адиабатическое сжатие до $V_0/25$;
- б) изобарический нагрев до $V_0/16$;
- в) адиабатическое расширение до V_0 ;
- г) изохорическое охлаждение до T_0 .

Изобразите цикл на p — V -диаграмме состояний. Определите изменения температуры на каждом этапе (в единицах T_0) и определите КПД цикла. Предположите, что $C_V = 2R$.

7. Цикл Стирлинга назван по имени своего изобретателя, шотландского священника. Цикл состоит из последовательности изотермического расширения, изохорического охлаждения, изотермического сжатия и изохорического нагрева. Предположим, что в некотором двигателе объем при изотермическом расширении увеличивается в 4 раза, а при изохорическом охлаждении давление уменьшается в 2 раза. Предположим также, что $C_V = 3R$ и что в начальный момент состояние газа характеризуется параметрами p_0 , V_0 и T_0 , а его количество равно 1 моль.

- а) Нарисуйте цикл на диаграмме состояний.
- б) Определите тепловое взаимодействие на каждом этапе.
- в) Определите общий КПД цикла, предполагая, что поглощаемая теплота поступает от резервуара при температуре изотермического расширения и что вся теплота отводится в холодильник при температуре изотермического сжатия.

8. Машина Карно действует между нагревателем и холодильником, находящимися при тех же температурах, что и в цикле Стирлинга из задачи 7. Найдите КПД машины. Объясните разницу между КПД циклов Карно и Стирлинга. Теперь предположим, что цикл Стирлинга работает с «накопителем», который фактически запасает теплоту, полученную от газа при изохорическом охлаждении, и использует ее для повышения температуры газа на этапе изохорического нагрева. Предположим, что накопитель — идеальный, т. е. теплота подводится к нему и отводится от него только на этапах изотермического расширения и сжатия. Определите КПД цикла в этом случае и сравните его с КПД цикла Карно. Тогда станет ясно, почему серьезно рассматривается вопрос о применении на транспорте цикла Стирлинга с накопителем.

12. ПОЗНАКОМИМСЯ С ЭНТРОПИЕЙ

Чтобы закончить изложение истории учения о теплоте, нам осталось дать несколько более общую (и значительно более абстрактную) формулировку второго закона термодинамики, чем рассмотренное нами выше ПТМ. В качестве первого шага введем некую «загадочную» величину, называемую энтропией, над которой ломало голову не одно поколение студентов. Не меньше поколений преподавателей становилось в тупик в попытках объяснить сущность этого понятия. Однако понятие энтропии столь важно и плодотворно, что нас следовало бы упрекнуть в нерадивости, если бы мы не сделали попытку осмыслить красочную метафору, уподобляющую энтропию «стреле времени».

Как будет ясно из дальнейшего, необходимо иметь в виду, что энтропия, подобно своей ближайшей родственнице — энергии, представляет собой не что иное, как величину, в некотором смысле искусственно введенную, но полезную для термодинамических расчетов. По существу энтропия является не более абстрактным понятием, чем энергия. Она часто кажется чем-то отвлеченным только потому, что многие просто мало знакомы с ней. Поэтому мы уделим довольно много внимания определению и описанию энтропии, а также вычислению ее изменений в ряде случаев. Чарли все это очень быстро надоело бы, однако нашему читателю, возможно, многое станет ясным и даже увлечет его.

ПАРАМЕТРЫ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Время от времени мы специально подчеркивали различие между параметрами и взаимодействиями — двумя группами понятий, которые чаще всего используются в термодинамике. Имея в виду дальнейшее, рассмотрим кратко, что стоит за этими терминами.

Параметры (такие, как температура, давление, объем и масса) — это просто числа, получаемые посредством соответствующих измерительных операций. Значения этих параметров опре-



Смысл сих слов поняв едва ли,
«Иероглиф», скажет Чарли.

деляют условия, в которых находится система, или, что то же, задают *состояние* системы. Существенно, что значения параметров отражают только то состояние системы, которое существует в данный момент. Они ничего не говорят ни о прошлом, ни о будущем системы. Предположим, что вы опустили термометр в сосуд с горячей водой на кухонной плите в 10 час утра в понедельник, и пусть термометр показал 22°C . Показание термометра в то же самое время утром во вторник равнялось 27°C . В этом случае мы можем сказать только то, что температура возросла на 5°C . Основываясь только на показаниях термометра, невозможно описать, что именно происходило с водой за истекшие сутки: возможно, она нагревалась до кипения, затем остывала, замерзала, а получившийся лед плавился и вновь нагревался; возможно, однако, что вода всего лишь слегка нагревалась. Это означает, что изменение температуры (в данном случае — повышение температуры воды на 5°C от начального значения 22 до 27°C) имеет одну и ту же величину независимо от того, каким путем — точнее, в результате последовательности каких состояний — оно достигается.

Наиболее характерный признак термодинамического параметра как раз и заключается в том, что его значение не зависит от способа получения этого значения¹⁾. Математически это означает, что при любом способе интегрирования по данному интервалу всегда получается лишь единственный, однозначный результат. Для температуры это утверждение можно записать в следующей форме:

$$\int_1^2 dT = \Delta T = T_2 - T_1, \quad (1)$$

где $\int_1^2 T$ означает сумму бесконечно малых приращений темпе-

¹⁾ Точнее, это свойство выполняется не для любого термодинамического параметра, но лишь для так называемых *функций состояния*. — Прим. ред.

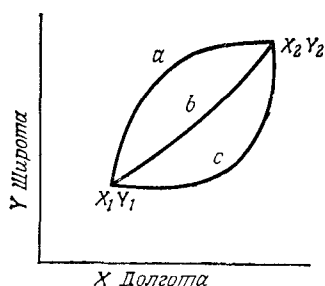


Рис. 12.1. Три возможных пути перемещения корабля из точки с координатами X_1Y_1 в точку X_2Y_2 . Изменение положения корабля (его «состояние») определяется только его широтой Y и долготой X (его «параметрами») и не зависит от того, по какому пути корабль переходит из одного положения в другое. Наоборот, пройденное расстояние сильно зависит от выбора пути.

ратуры dT по интервалу от T_1 до T_2 . Как упоминалось выше, dT соответствует столь малому изменению температуры, что равенство (1) сохраняет силу независимо от того, каким способом система переходит от состояния с температурой T_1 в состояние с температурой T_2 . Правильнее было бы сказать так: температура — это величина, которая обладает тем свойством, что при интегрировании ее бесконечно малых приращений (дифференциалов) по данному интервалу получается один и тот же результат независимо от способа прохождения этого интервала. Поэтому мы используем символ dT для обозначения малых приращений и называем соответствующую величину *точным* или *полным* дифференциалом. Величины, подобные в этом отношении температуре T (т. е. имеющие точные дифференциалы), мы будем в дальнейшем для краткости называть (термодинамическими) *параметрами*.

Все эти, казалось бы, довольно очевидные построения понадобились нам потому, что существуют величины, изменение значения которых зависит от того, каким путем (т. е. каким способом) достигается данное значение. Рассмотрим, например, движение судна в океане. Его положение в любой момент времени можно задать с помощью двух координат — широты и долготы. Например, на рис. 12.1 положение судна в момент t_1 представлено долготой X_1 и широтой Y_1 . Пусть через два дня в момент t_2 судно находится в точке с долготой X_2 и широтой Y_2 . Существует сколько угодно различных путей (или, пользуясь навигационным термином, курсов), по которым судно могло переместиться из точки X_1Y_1 в точку X_2Y_2 . Три из таких путей указаны на рисунке, они имеют разную длину; следовательно, пройденный судном путь будет различным.

Однако, имея лишь два набора координат (начальный и конечный), штурман не смог бы определить, какой курс, т. е. какой из путей — a , b или c — был фактически выбран. Изменение положения совершенно одинаково для каждого из путей, однако пройденные *расстояния* различны. Короче говоря, положение судна — это его состояние, характеризуемое *параметрами* — ши-

ротой и долготой. Изменения этих параметров не зависят от того, по какому пути судно переместилось из одного положения в другое. Вместе с тем пройденное расстояние не является параметром состояния, поскольку оно (в отличие от перемещения. — *Ред.*) всецело зависит от выбранного курса (при заданных начальном и конечном положениях).

Мы уже рассматривали величины, зависящие от пути; к их числу относятся, например, тепловое взаимодействие и взаимодействие посредством работы, т. е. такие взаимодействия, которые термодинамика допускает для системы, имеющей заданную массу. При переходе системы из одного состояния в другое количество поглощенной теплоты или совершенной работы существенно зависит от пути перехода или последовательности прохождения промежуточных состояний. Рассмотрим, например, три пути на рис. 12.2, посредством которых система (1 моль идеального газа) могла бы перейти из состояния *a*, характеризуемого значениями p_1 , V_1 , в состояние *d*, характеризуемое значениями p_2 , V_2 . В каждом случае совершенная системой работа определяется формулой

$$W = \delta W = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (2)$$

Это выражение дает величину площади, заключенной между осью абсцисс (осью объемов V) и кривой, изображающей путь перехода системы из состояния *a* в состояние *d*. Вдоль пути *abd* сначала давление падает при постоянном объеме, затем объем растет при постоянном давлении. Тогда площадь под кривой *abd*, а следовательно, и величина работы равна просто $p_2(V_2 - V_1)$. Вдоль пути *acd* работа имеет значительно большее значение $p_1(V_2 - V_1)$, тогда как на изотерме *ad* совершенная работа

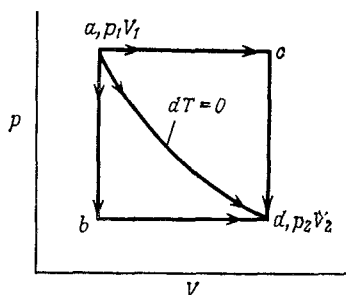


Рис. 12.2. Три возможных пути расширения газа, в результате которого он переходит из состояния p_1V_1 в состояние p_2V_2 . Изменение всех характерных величин и, следовательно, изменение состояния одинаково для любого пути. С другой стороны, произведенная работа существенно зависит от выбора конкретного пути.

Путь	Совершенная работа
<i>abd</i>	$p_2(V_2 - V_1)$
<i>ad</i>	$RT \ln(V_2/V_1) = p_1V_1 \ln(V_2/V_1)$
<i>acd</i>	$p_1(V_2 - V_1)$

принимает промежуточное значение. Напомним, что в последнем случае она составляет $RT \ln V_2/V_1$, где величина RT равна $p_1 V_1$ или $p_2 V_2$ (об этом подробно рассказано в гл. 4 и 9).

Ввиду того что величина работы зависит от пути перехода системы, для ее приращения используется обозначение δw вместо $d w$. В отличие от $d T$ величина δw не является точным (или полным) дифференциалом. Действительно, эта величина равна $p d V$, однако такое определение, по существу, не является исчерпывающим, так как выражение (2) нельзя вычислить, не сделав определенного предположения о виде зависимости давления от объема V . Введение такого предположения эквивалентно выбору определенного пути в $p - V$ -плоскости (см. рис. 12.2). Поэтому интеграл $\int p d V$ иногда называют интегралом по пути или кри-

волинейным интегралом; его можно вычислить только вдоль заданного пути, определяющего зависимость p от V .

Величины, зависящие от пути, часто имеют большое значение. Уже Чарли хорошо знал о том, что гораздо легче обойти гору, чем взбираться на нее. Для судовладельца отнюдь не безразличен выбор курса и расстояния, проходимого его судном, хотя для нанимателя важен лишь факт перемещения судна из одного порта в другой. Аналогично в термодинамике часто представляет интерес вычисление теплоты и работы вдоль определенных путей. Не реже, однако, ту или иную желаемую информацию об изменениях в системе нам дает непосредственно разность значений какого-либо параметра в конечном и начальном состояниях; при этом нас совершенно не интересует конкретный путь перехода. Например, если мы хотим определить работу, фактически произведенную газом при его переходе из начального состояния (p_1, V_1, T_1) в конечное состояние (p_2, V_2, T_2) , необходимо задать зависимость p от V в течение процесса (иными словами, путь интегрирования для вычисления W по формуле (2)). Если же нас интересует только, какая величина работы может быть произведена, то следует использовать первое начало термодинамики. Оно говорит нам, что $W = \Delta E + Q = E_2 - E_1 + Q$, т. е. работа равна разности значений энергии конечного и начального состояний плюс поглощенное количество теплоты Q . Это выражение справедливо при любом выборе пути, однако конкретное значение работы W (так же, как и количества теплоты Q) зависит от пути. Существенно, однако, что часть работы определяется изменением ΔE функции состояния — внутренней энергии E , причем это изменение не зависит от пути. Следует отметить, что благодаря независимости изменения параметров (функций состояния) от пути их можно использовать для отождествления граничных точек любого конкретного пути. Тогда интеграл вдоль пути становится определенным и его можно вычис-

лить. Так, например, при вычислении W , согласно (2), необходимо знать V_1 и V_2 .

В качестве полезной аналогии рассмотрим расчеты по вкладу в сберкассу. Вносы и изъятия денег можно рассматривать как взаимодействия между вкладом и его окружением. Если вы будете учитывать только изъятия денег со счета, то будете располагать важной информацией о том, сколько денег вы израсходовали. Однако если при этом упустить из виду вклады на счет, т. е. не учитывать баланс между приходом и расходом, то мы не получим верного результата. В действительности именно *баланс* является основным свойством вклада; он определяется как разность между взносами и изъятиями. Тогда для малого изменения баланса B можно записать

$$dB = \delta D - \delta W; \quad (3)$$

здесь δD обозначает малый взнос, а δW — малое изъятие.

Баланс B — это параметр, изменение которого складывается из суммы (алгебраической) взносов и изъятий. Соотношение (3) связывает изменения параметра B со взаимодействиями между D и W . По существу, вкладчик и сберкасса определяют баланс вклада в данный момент, интегрируя малые взносы и изъятия после того, как было определено значение баланса в предшествующий момент. Действительно, было бы весьма затруднительно всякий раз определять баланс вклада посредством прямого пересчета денег на этом вкладе.

Выражение (3) совпадает с дифференциальной формой первого начала термодинамики:

$$dE = \delta q - \delta w. \quad (4)$$

Такое совпадение отнюдь не случайно. Уравнение (4) устанавливает существование параметра (функции состояния) — энергии E , определяя ее посредством разности между тепловым (δq) и механическим (δw) взаимодействиями. Как уже отмечалось, энергия E — чрезвычайно полезная величина: при переходе системы из одного состояния в другое энергия E изменяется на одну и ту же величину независимо от пути перехода. Тогда для конечного приращения имеем

$$E_2 - E_1 = \int_1^2 dE = \int_1^2 \delta q - \int_1^2 \delta w, \quad (5)$$

или

$$\Delta E = Q - W. \quad (6)$$

Функция состояния — энергия E — не только формально определяется через зависимость своих изменений от теплового и механического взаимодействий: как правило, эти изменения практи-

чески определяют, вычисляя количества теплоты и работы. Обычно мы не можем непосредственно найти абсолютное значение энергии системы. К счастью, как правило, интерес представляют именно изменения энергии, а их без труда можно подсчитать с помощью соотношения (5), если известны измеренные значения теплоты и работы.

ЕЩЕ О СВЯЗИ ПАРАМЕТРОВ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Читателю может показаться, что введение параметров и определение их изменений через измеряемые величины взаимодействий — это искусственный прием, не заслуживающий внимания. Однако в действительности, как мы вскоре убедимся, эти понятия играют весьма важную роль.

Рассмотрим механическое взаимодействие между окружающей средой и системой, каковой является 1 г идеального газа. Вновь запишем

$$\delta w = p dV. \quad (7)$$

Чтобы проинтегрировать это соотношение для конечного изменения состояния системы, необходимо знать вид зависимости p от V , иначе говоря, необходимо знать путь, изображающий изменение состояния системы на $p - V$ -плоскости.

Разделим далее обе части соотношения (7) на величину p ; тогда имеем

$$\delta w/p = dV, \quad (8)$$

или после интегрирования

$$\int_1^2 \delta w/p = \int_1^2 dV = V_2 - V_1 = \Delta V. \quad (9)$$

Последний результат не зависит от пути; именно, при любом способе перехода из состояния 1 в состояние 2 интеграл $\int_1^2 \delta w/p$ имеет одно и то же значение ΔV . Это означает, что посредством деления на p мы превратили неполный дифференциал δw в полный дифференциал $\delta w/p = dV$. Иными словами, отношение $\delta w/p$ является точным дифференциалом параметра системы — объема V . Но это еще не все. Предположим теперь, что мы разделили обе части соотношения (7) не на p , а на T ; тогда, учитывая уравнение $pV = RT$, имеем

$$\frac{\delta w}{T} = \frac{p}{T} dV = \frac{R}{V} dV = R d \ln V. \quad (10)$$

Интегрирование последнего выражения дает

$$\int_1^2 \delta w/T = R \ln (V_2/V_1); \quad (11)$$

результат, очевидно, также не зависит от пути. Значение интеграла $\int_1^2 \delta w/T$ полностью определяется лишь начальным и конечным значениями объема V — несколько более сложно, чем в соотношении (9), но столь же однозначно. Мы вновь убеждаемся, что деление малого взаимодействия на T здесь опять превращает неполный дифференциал δw в полный дифференциал $\delta w/T$, равный $R d \ln V^1$.

Результаты (8) и (10) не представляют большого интереса сами по себе. Мы и раньше знали о существовании параметра $\delta w/p$, а новый параметр, $\delta w/T$, не используется при анализе термодинамических процессов. Ситуация, однако, меняется, если мы проводим те же действия с величиной δq . Напомним, что, согласно первому началу,

$$\delta q = dE + \delta w. \quad (12)$$

В случае простых систем, в которых отсутствуют гравитационные, кинетические, магнитные, химические, электрические и другие эффекты и в которых возможна лишь механическая работа вида $p dV$, имеем

$$\delta q = dU + p dV. \quad (13)$$

Для идеального газа справедливо уравнение состояния $pV = RT$, с учетом которого уравнение (13) принимает вид

$$\delta q = C_V dT + \frac{RT}{V} dV. \quad (14)$$

Если рассматривается конечное изменение состояния системы, то уравнение (14) нужно проинтегрировать. При этом не возникает никаких затруднений с первым слагаемым в правой части, поскольку C_V — величина постоянная. Однако при интегрировании второго слагаемого следует знать вид зависимости T от V (иначе говоря, интегрировать следует по определенному пути в $T-V$ -плоскости). Как известно, полная величина теплового взаимодействия (количество теплоты) зависит от конкретного пути.

Разделим теперь обе части уравнения (14) на T :

$$\delta q/T = C_V dT/T + R dV/V. \quad (15)$$

¹) Множители, подобные $1/p$ или $1/T$, превращающие неполный дифференциал в полный, обычно называют *интегрирующими множителями*. — Прим. ред.

Поскольку R и C_V — постоянные величины, это уравнение нетрудно проинтегрировать для любого изменения состояния, что приводит к следующему результату (ср. с формулами гл. 4):

$$\int_1^2 \delta q/T = C_V \ln(T_2/T_1) + R \ln(V_2/V_1). \quad (16)$$

Очевидно, значение правой части уравнения (16) полностью определяется начальным и конечным значениями параметров T и

V . Иными словами, интеграл $\int_1^2 \delta q/T$ в левой части имеет одно

и то же значение независимо от того, каким конкретным путем система переходит из начального состояния с параметрами T_1 и V_1 в конечное с параметрами T_2 и V_2 . Указанная независимость означает, что величина $\delta q/T$ должна быть точным дифференциалом некоторой величины, в свою очередь представляющей собой параметр (или функцию состояния) системы.

Из соотношения (16) вытекает важное следствие, касающееся интегрирования точного дифференциала функции состояния по замкнутому (циклическому) пути. Напомним, что в результате циклического процесса система возвращается в исходное состояние. Для такого пути (или процесса) имеем $T_2 = T_1$ и $V_2 = V_1$, так что правая часть уравнения (16) обращается в нуль. Кратко это записывается следующим образом:

$$\oint \delta q/T = 0;$$

здесь кружок на знаке интеграла обозначает циклический процесс. Обращение в нуль интеграла по циклу совершенно эквивалентно утверждению о том, что подынтегральное выражение представляет собой полный, или точный, дифференциал. Математики используют следующую формулировку: обращение в нуль интеграла по замкнутому циклу является необходимым и достаточным условием того, что подынтегральное выражение является полным дифференциалом. Последняя формулировка очень полезна, так как иногда удается показать, что интеграл по замкнутому циклу равен нулю, хотя явное выражение для результата интегрирования (подобное, например, правой части (16)) остается неизвестным.

Рудольф Клаузиус впервые понял характер величины $\delta q/T$ и ту важную роль, какую она играет в термодинамике. Параметр S (функцию состояния), полный дифференциал которого равен указанной величине, он назвал энтропией (от греческого слова *entropia* — поворот, превращение) и обозначил его через

С. Такое обозначение вошло в постоянный обиход физиков, и мы пишем теперь

$$\delta q/T = dS, \quad (17)$$

понимая под этим, что отношение $\delta q/T$ отождествляется с малым приращением энтропии, представляющей собой параметр системы. Важно отметить, что значение δq сопоставляется с температурой T системы в целом. Это соответствует предположению, что система характеризуется единственной хорошо определенной температурой T ; в противном случае мы не знали бы, какое значение T следует использовать. Более того, предполагая выполнение равенства $p = RT/V$ в уравнении (14), мы тем самым предполагаем наличие столь же хорошо определенных давления и объема. Таким образом, по существу, мы считаем, что система во все моменты времени находится в тепловом и механическом равновесии, и любое изменение ее состояния складывается из последовательности равновесных состояний, каждое из которых лишь бесконечно мало отличается от предшествующего. Подобная ситуация, как правило, реализуется в *обратимых* процессах (и мы неявно предполагаем это). Согласно определению, данному выше (см. гл. 4), истинно обратимыми процессами считаются такие, при которых как система, так и ее окружение могут вернуться точно в исходное состояние при обратном ходе процесса. В проведенных рассуждениях мы не затрагивали вопроса о том, что происходит с окружением системы. Следовательно, отождествление dS с $\delta q/T$ не требует, чтобы весь процесс был обратимым в масштабах Вселенной в целом (т. е. при учете как системы, так и всего ее окружения). Введение энтропии требует лишь, чтобы сама система характеризовалась одним значением температуры, неизменным по всему объему системы.

Указанное различие между истинно обратимыми процессами и теми процессами, которые лишь «кажутся» таковыми, если рассматривать только саму систему, не всегда достаточно ясно подчеркивается, что часто влечет за собой ошибки при использовании соотношения $dS = \delta q/T$. Это соотношение справедливо при любом значении количества теплоты δq , которое отдает или получает система; достаточно лишь, чтобы она обладала определенной температурой. При этом процесс нагревания может быть и необратимым с глобальной точки зрения (например, если существует большая разность между температурами системы и окружения). Окончательно можно сказать, что соотношения (14)—(17) применимы точно к любой системе типа идеального газа, находящейся в тепловом и механическом равновесии, т. е. системе, которая однозначно характеризуется величинами p , V и T .

Проведенный анализ явно указывает на существование параметра (функции состояния) энтропии у системы, представляющей собой идеальный газ. Оказывается, однако, что соотношение $dS = \delta q/T$ справедливо для *любой* системы, если она характеризуется одной температурой T , а изменение ее состояния обусловлено только тепловыми взаимодействиями. В более общем случае ситуация несколько сложнее. Здесь мы не будем доказывать существование энтропии для систем, в которых не выполняется уравнение состояния $pV = RT$; соответствующее доказательство можно найти в приложении III. Мы ограничимся лишь утверждением, что соотношение (17) применимо к любой системе с однородной температурой, если только эта система не испытывает иных изменений, кроме вызванных тепловым взаимодействием. Позднее мы рассмотрим также «спонтанные», или самопроизвольные, изменения, а также изменения, обусловленные механическими взаимодействиями. Сейчас заметим лишь, что в настоящее время, после того как соотношение (17) свыше ста лет подвергалось критическому анализу и проверке, его справедливость при указанных ограничениях не вызывает сомнений. Если бы читателю все же посчастливилось обнаружить исключение, он обеспечил бы себе бессмертие в прямом и переносном смысле.

Может возникнуть вопрос: для чего все же нужны столь пространственные рассуждения, в итоге которых мы пришли к простому общему соотношению (17)? Наиболее существенные причины станут ясны в конце этой главы. Здесь достаточно отметить, что, подставив (17) в (13) и произведя несложные алгебраические преобразования, мы получим

$$dU = T dS - p dV, \quad (18)$$

что представляет собой формулировку первого начала термодинамики для простых систем, записанную *исключительно* через параметры системы. Дифференциалы dU , dS и dV , входящие в (18), являются полными. Поэтому математические операции для различных процессов становятся более строго определенными, чем при использовании неполных и не вполне явно определенных дифференциалов δw и δq . Вновь обратим внимание на то, что уравнение (18) применимо только в том случае, когда температура и давление однородны; в противном случае невозможно приписать системе определенные значения¹⁾ T и p . Следует также иметь в виду, что для интегрирования уравнения (18) необходимо знать зависимость T от S и p от V .

¹⁾ Следует отметить, что в настоящее время в термодинамике неравновесных процессов рассматривается и более общий случай так называемой локально равновесной системы, в которой все параметры являются медленно меняющимися функциями координат и времени; в этом случае говорят о неравновесной энтропии и других неравновесных параметрах. — *Прим. ред.*

ВЫЧИСЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ В НЕКОТОРЫХ СЛУЧАЯХ

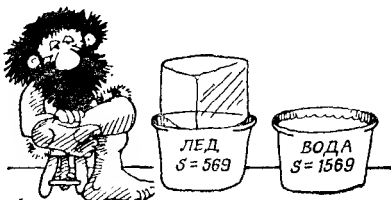
В предыдущем разделе мы исходили из того основного предположения, что для любой системы существует параметр, называемый энтропией и обозначаемый S . При малых величинах теплового взаимодействия δq соответствующее дифференциальное изменение энтропии dS составляет $\delta q/T$. Используем далее это определение для вычисления изменений энтропии в некоторых простых и известных процессах.

Изменение энтропии при таянии льда. Предположим, что в жаркий летний день мы принесли на пикник термос, наполненный смесью льда и воды. Поскольку изоляция термоса не идеальна, лед будет постепенно таять. Однако таяние происходит медленно, температура в термосе будет оставаться практически неизменной и равной 0°C . Подсчитаем изменение энтропии, соответствующее таянию 1 моль (или 18 г) льда. Табличное значение теплоты плавления льда составляет $79,67$ кал/г, что дает около 1434 кал/моль. Тогда можно записать

$$\begin{aligned} S_{\text{жидк}} - S_{\text{тврд}} &= \Delta S_{\text{плавл}} = \int dS = \int \delta q/T = \frac{1}{T} \int \delta q = \\ &= \frac{Q_{\text{плавл}}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{плавл}}}{T} = \frac{1434}{273} \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{K}) = \\ &= 5,27 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{K}). \end{aligned} \quad (19)$$

Как и ранее, $\int dS$ обозначает просто суммирование бесконечно малых величин dS , а $\int \delta q/T$ — интегрирование (или суммирование) всех величин $\delta q/T$, соответствующих каждому малому количеству теплоты δq . Интегрирование выполняется в этом случае особенно просто потому, что температура T не меняется в ходе процесса плавления. Поэтому множитель $1/T$ можно вынести из-под знака интеграла, так что он становится просто множителем при $\int \delta q$; последнее выражение представляет собой фактически теплоту фазового перехода (плавления) льда $Q_{\text{плавл}} = 1434$ кал/моль. Соотношение (19) означает, что энтро-

*Верь, когда растает лед,
Энтропия возрастет.*



пия 1 моль воды при 273 К на 5,27 кал/К превышает энтропию 1 моль льда при той же температуре. Наоборот, если у воды при температуре 273 К отобрать достаточно теплоты — чтобы образовался 1 моль льда при 273 К, энтропия системы *понижится* на 5,27 кал/(моль·К).

Заметим, что всюду в этом разделе мы использовали абсолютную температуру по Кельвину в знаменателе отношения $\delta q/T$. Можно было бы использовать и абсолютную шкалу Рэнкина, если измерять при этом количество теплоты в б.т.е. Очевидно, что в знаменателе выражения $\delta q/T$ нельзя использовать температуры по шкалам Цельсия или Фаренгейта (как это иногда пытаются делать даже подготовленные студенты). Так, например, используя шкалу Цельсия, в рассматриваемом случае мы пришли бы к абсурдному результату (знаменатель выражения $\delta q/T$ обратился бы в нуль). Заметим, что единицы, в которых выражается изменение энтропии, совпадают с единицами, в которых измеряется молярная теплоемкость [кал/(моль·К)]. Изменение энтропии при таянии 1 моль льда при точке замерзания в нормальных условиях составляет 5,27 кал/(моль·К).

Изменение энтропии при кипении воды. Другой хорошо знакомый процесс, идущий при определенной температуре, — это переход жидкой воды в пар при давлении 1 атм. Температура, при которой вода кипит при нормальных условиях, равна по определению 100°C, или 373 К. Теплота испарения при такой температуре составляет 539 кал/г, или 9702 кал/моль. Тогда изменение энтропии, соответствующее испарению 1 моль воды при нормальных условиях, равно

$$\begin{aligned} S_{\text{пар}} - S_{\text{жидк}} &= \Delta S_{\text{испар}} = Q_{\text{испар}}/T = \Delta H_{\text{испар}}/T = \\ &= \frac{9702 \text{ кал/моль}}{373^\circ} = 26,0 \text{ кал/(моль·К)}. \end{aligned} \quad (20)$$

Это вычисление оказалось столь простым потому, что температура не менялась в ходе процесса.

Заметим, что изменение энтропии в процессе испарения воды почти в 5 раз превышает изменение энтропии в процессе таяния льда. Значение 26 кал/(моль·К) несколько превышает обычные для подобных ситуаций значения и указывает на необычные свойства такого вещества, как вода. У многих «нормальных» (неполярных) жидкостей изменение энтропии при испарении составляет 21 кал/(моль·К). Это правило было получено эмпирически английским физиком Фредериком Троутоном (1863—1922) и носит название «правило Троутона». Оно дает способ оценки теплоты испарения данного вещества, если известна температура, при которой оно кипит при нормальных условиях. Чтобы найти приближенное значение теплоты испарения, до-

статочно умножить температуру кипения (выраженную в кельвинах) на постоянную Трoutона.

Изменение энтропии в процессе изотермического расширения идеального газа. Существует еще один процесс при постоянной температуре, который уже не раз встречался нам ранее, — это процесс обратимого изотермического расширения идеального газа. Если наряду с тепловым имеется лишь обычное механическое взаимодействие (так что элементарная работа выражается формулой $p dV$), первое начало термодинамики для 1 моль идеального газа можно записать в виде

$$C_V dT = \delta q - p dV \quad (21)$$

(здесь учтено, что $dU = C_V dT$). Используя уравнение $pV = RT$, можно при $dT = 0$ (условие постоянства температуры) написать

$$\delta q = RT dV/V. \quad (22)$$

Интегрировать это выражение нам приходилось в гл. 4, так что здесь сразу приведем результат:

$$Q = \int_{V_1}^{V_2} RT dV/V = RT \int_1^2 dV/V = RT \ln(V_2/V_1). \quad (23)$$

Поскольку температура T остается постоянной, выражение для соответствующего изменения энтропии имеет вид

$$Q/T = S_2 - S_1 = \Delta S = R \ln(V_2/V_1). \quad (24)$$

Как известно, газовая постоянная R имеет размерность кал/(моль·К), а множитель, содержащий логарифм, — безразмерное число, так что размерности в левой и правой частях соотношения (24) совпадают. Таким образом, увеличение объема (т. е. расширение) при постоянной температуре сопровождается ростом энтропии.

Вернемся к случаю кипения воды. Пусть испарился 1 моль воды; 1 моль идеального газа, как мы помним, при нормальных условиях (давлении 1 атм и температуре 273 К) занимает объем около 22 400 см³. При 373 К соответствующий объем будет равен 22 400 (373/273), или примерно 30 600 см³. До испарения 1 моль жидкости занимал объем около 18 см³; таким образом, отношение V_2/V_1 составляет 30 600/18 $\approx$ 1700. Согласно равенству (24), изменение энтропии, соответствующее изменению объема за счет испарения, составляет $R \ln 1700$. Учитывая, что значение R примерно равно 1,99 кал/(моль·К), а $\ln 1700 \approx 7,44$, искомое изменение энтропии составляет примерно 14,88 кал/(моль·К). Подсчитывая в предыдущем разделе полное изменение энтропии в течение всего процесса испарения

1 моль воды, мы получили значение 26,0 кал/(моль·К). Как мы убедились теперь, чуть более половины этого значения связано с изменением объема при переходе жидкости в пар.

Изменения энтропии, обусловленные изменениями температуры. До сих пор все наши вычисления изменения энтропии проводились для тепловых взаимодействий при постоянной температуре. Рассмотрим теперь более обычный и несколько более сложный случай, когда обратимое нагревание приводит к изменению температуры. Если нагревание происходит при постоянном объеме, то, согласно определению удельной теплоемкости при постоянном объеме (C_V), имеем $\delta q = C_V dT$. Тогда

$$dS = \delta q/T = C_V dT/T. \quad (25)$$

Интегрируя это выражение по конечному интервалу температур, получаем

$$S_2 - S_1 = \Delta S = C_V \int_1^2 dT/T = C_V \ln (T_2/T_1). \quad (26)$$

Здесь предполагалось, что теплоемкость C_V не зависит от температуры¹⁾ и ее можно вынести за знак интеграла. Существен-

но, что, отождествляя $\int_1^2 \delta q/T$ с $C_V \ln (T_2/T_1)$, мы снимаем огра-

ничение об обратимости процесса нагревания, а также об однородности температуры в процессе нагревания. Нам необходимо знать температуру системы только в начале и в конце процесса нагревания. Иными словами, существенно лишь, чтобы тепловое равновесие существовало в начальном и конечном состояниях: промежуточные состояния не играют роли.

В более обычном и практически значительно легче осуществляемом случае нагревания при постоянном давлении имеем $\delta q = C_p dT$. Буквально повторяя все приведенные выше рассуждения, получаем

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \delta q/T = C_p \int_1^2 dT/T = C_p \ln (T_2/T_1); \quad (27)$$

здесь C_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении. Для воды в жидком состоянии величина C_p близка к 1 кал/(г·К), или 18 кал/(моль·К). При нагревании 1 моль воды от темпе-

¹⁾ Это предположение верно для классического *одноатомного* газа, но для классического *многоатомного* газа, молекулы которого имеют внутренние степени свободы, оно справедливо лишь при температурах, не слишком близких к характеристическим (вращательной, колебательной и т. п.) температурам. — *Прим. ред.*

ратуры замерзания (273 К) до температуры кипения (373 К), изменение энтропии составляет

$$\begin{aligned} S_{373} - S_{273} &= \Delta S = C_p \ln(T_2/T_1) = 18 \cdot \ln(373/273) = \\ &= 18 \cdot 0,315 = 5,66 \text{ кал/}(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned} \quad (28)$$

Вспомним, что изменение энтропии при плавлении 1 моль льда составляет 5,27 кал/(моль·К), тогда как при испарении воды при 373 К оно составляет 26,0 кал/(моль·К). Если все три обратимых процесса происходят последовательно с 1 моль воды, то общий результат можно подсчитать следующим образом:

1. Переход лед—вода при 1 атм и 273 К: $\Delta S = 5,27 \text{ кал/}(\text{моль} \cdot \text{К})$.

2. Нагревание воды при 1 атм от 273 К до 373 К: $\Delta S = 5,66 \text{ кал/}(\text{моль} \cdot \text{К})$.

3. Переход вода—пар при 1 атм и 373 К: $\Delta S = 26,00 \text{ кал/}(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Таким образом, результирующее изменение энтропии при превращении 1 моль льда, имеющего температуру 273 К, в пар при 373 К составляет $\Delta S = 36,93 \text{ кал/}(\text{моль} \cdot \text{К})$.

К ВОПРОСУ О НЕЗАВИСИМОСТИ ОТ ПУТИ

Во всех предшествующих вычислениях мы использовали основное соотношение $dS = \delta q/T$, справедливое для любой системы с однородным распределением температуры, испытывающей тепловое взаимодействие. Что можно, однако, сказать относительно адиабатических изменений, а также систем, в которых распределение температур не однородно? Что происходит с энтропией в таких случаях? Постараемся дать здесь ответы на эти важные вопросы.

Прежде всего посмотрим на процесс таяния льда с другой точки зрения. Ранее мы установили, что превращение 1 моль льда в 1 моль воды сопровождается увеличением энтропии на 5,27 кал/(моль·К); эта величина получается путем деления молярной теплоты плавления (1434 кал) на температуру плавления, равную 273 К. В этом вычислении неявно принималось, что лед тает в результате теплообмена между сосудом и его окружением. Предположим, однако, что к нам попал лист из лабораторного журнала Джоуля или Дальтона и опыт по таянию льда ставился посредством совершения работы за счет сил трения. Если бы наблюдатель во время таяния льда отлучился, а по возвращении увидел в сосуде вместо льда воду, у него не было бы никакой возможности узнать (а у системы — сообщить ему), каким образом произошло плавление — за счет теплоты или работы. Конечное состояние — холодная вода — было бы одним и тем же в обоих случаях. Если мы сопостав-

ляем увеличение энтропии с изменением состояния, вызываемым тепловым взаимодействием, и если энтропия — это параметр, изменения которого не зависят от пути, то, без сомнения, нам следует сопоставить такое же изменение энтропии и работе (предполагая, что последняя вызывает то же самое изменение состояния). Аналогичные рассуждения справедливы и для других процессов нагревания, рассмотренных выше. Одинаковые начальные и конечные состояния различных процессов вполне могут быть соединены друг с другом путями, вдоль которых происходит лишь механическое взаимодействие, т. е. работа. Если тепловое взаимодействие вызывает увеличение энтропии, то, очевидно, эквивалентное механическое взаимодействие (т. е. взаимодействие посредством работы) приведет точно к такому же ее увеличению.

Рассмотрим этот вывод подробнее. Пусть, например, над системой совершается работа сил трения, как в опытах Джоуля. Происходящие в системе изменения неотличимы от тех, которые возникли бы за счет «эквивалентного» количества теплоты. Джоуль, который обосновал первое начало термодинамики, приобрел известность также и благодаря своим опытам, показавшим, что величины теплоты и работы, вызывающие одни и те же изменения в системе, всегда находятся в одинаковом количественном отношении друг к другу¹⁾. Отсюда следовал вывод о том, что поскольку взаимодействие посредством работы увеличивает «энергию» системы, то повышение температуры системы (или таяние льда, или кипение воды) должно быть связано с ее внутренней энергией; последнюю можно изменить как за счет работы, так и за счет теплового взаимодействия. Таким образом, мы пришли к выводу о том, что энтропию системы можно *повысить* как за счет работы, так и за счет теплового взаимодействия. Мы, однако, не видели, каким образом можно *понижить* энтропию системы за счет механического взаимодействия (работы), ибо такое явление вообще невозможно. Никому еще не удавалось наблюдать процесс, в котором *внутренняя* энергия системы понижалась только за счет работы (причем так, чтобы это понижение не сопровождалось увеличением объема); ниже мы еще вернемся к этой проблеме.

Естественно, возникает вопрос, существует ли связь между энтропией системы и ее внутренней энергией. Ответ, разумеется, утвердительный: ведь еще при выводе формулы (18) мы убедились, что первое начало термодинамики для простых систем,

¹⁾ В частности, просто *равны* друг другу, если измерять их в единицах энергии — джоулях; при использовании для теплоты специальных единиц — калорий (или килокалорий) возникает соответствующий переводный коэффициент. — *Прим. ред.*

которые совершают работу только за счет расширения, можно записать в виде

$$dU = T dS - p dV, \quad (29)$$

или, эквивалентно,

$$dS = dU/T + (p/T) dV. \quad (30)$$

Для процессов, происходящих при постоянном объеме, последнее слагаемое обращается в нуль, так что

$$dS = dU/T = C_V dT/T. \quad (31)$$

Для процессов, происходящих при постоянном давлении, уравнение (30) принимает вид

$$dS = d(U + pV)/T = dH/T = C_p dT/T. \quad (32)$$

Очевидно, энтальпия H играет в процессах при постоянном давлении такую же роль, какую внутренняя энергия U играет в процессах при постоянном объеме.

Интегрируя уравнения (31) и (32) при условии постоянства температуры, получаем, что при постоянном объеме

$$\Delta S = \Delta U/T \quad (33)$$

и постоянном давлении

$$\Delta S = \Delta H/T. \quad (34)$$

Если температура меняется, то мы приходим к ранее полученным выражениям: при постоянном объеме

$$\Delta S = C_V \ln (T_2/T_1), \quad (35)$$

при постоянном давлении

$$\Delta S = C_p \ln (T_2/T_1). \quad (36)$$

Все эти выражения для изменений энтропии можно записать только через изменения значений других параметров при переходе системы из начального состояния в конечное. Вообще говоря, если нам известны начальное и конечное значения изменений энтропии для любого процесса, протекающего между этими состояниями. Такое вычисление можно провести даже для процессов, в ходе которых нельзя определить величину $\delta q/T$. С такой ситуацией мы сталкиваемся, когда систему нельзя характеризовать определенной температурой T или когда отсутствует тепловое взаимодействие, так что во все моменты времени $\delta q = 0$.

Возможно, читатель несколько смущен. Мы начали с утверждения, что равенство $dS = \delta q/T$ справедливо только для

процессов, в которых система находится при постоянной температуре. Далее мы пришли к выводу о том, что детали процесса вообще не имеют значения и изменение энтропии можно вычислить для *любого* процесса, если только нам известны начальное и конечное состояния системы. Это утверждение справедливо даже для процесса, в котором невозможно определить $\delta q/T$. Именно с таким случаем мы встретились здесь. В этом и состоит свойство «независимости от пути», и, к нашему счастью, параметры системы обладают полезным свойством: они всегда «остаются сами собой» независимо от своего прошлого или будущего. Если нам заранее не известна разность значений энтропии двух состояний, мы всегда можем определить ее, переведя систему из данного начального состояния в данное конечное состояние вдоль действительного или воображаемого пути, допускающего определение $\delta q/T$. Проведя соответствующие вычисления, мы выразим разность значений энтропии двух состояний через изменения других параметров; тогда нам уже не нужно беспокоиться об определении величины $\delta q/T$ (разумеется, в том случае, если мы случайно не забудем ответ).

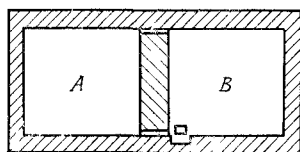
Рассмотрим одну аналогию. У домовладельца имеется подземное хранилище жидкого топлива для котельной, обогревающей дом; оно было сооружено до покупки им дома. До недавнего времени домовладелец не интересовался ни размерами хранилища, ни тем, какое количество топлива в нем содержится. Нефтяная компания периодически поставляла ему топливо, а он лишь аккуратно оплачивал счета. Недавно он взял длинный стержень, сделал на нем отметки через каждый дюйм и попросил компанию прекратить поставки. Затем с помощью стержня он стал ежедневно проверять уровень топлива в своем хранилище, до тех пор пока оно не осталось на самом дне и лишь смачивало конец стержня. Хозяин дома вновь заказал топливо и, когда автоцистерна прибыла, попросил водителя помочь ему «прокалибровать» стержень. По мере того как уровень топлива повышался и достигал следующей отметки, он записывал, сколько топлива перешло в хранилище, используя счетчик на автоцистерне. Теперь он в любой момент мог сказать, сколько топлива имеется в его хранилище — ему достаточно измерить уровень топлива с помощью калиброванного стержня. Независимо от того, когда и сколько топлива предоставляет компания, как оно расходуется или теряется вследствие утечек, т. е. независимо от того, как достигнут данный уровень (состояние) (иными словами, независимо от пути), он, измеряя положение уровня (параметр состояния) с помощью калиброванного стержня, может судить о том, сколько топлива (другой параметр) имеется в хранилище.

По существу действия этого хозяина дома эквивалентны

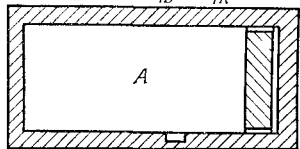
тому, что делаем мы при определении энтропии. Мы переводим систему из одного состояния в другое с помощью процесса, который допускает сложение (интегрирование) всех $\delta q/T$ вдоль всего пути (приводя к выражениям вида (32) – (36)) и таким образом позволяет определить разность значений энтропии двух состояний. Выполнив такой расчет (для реального или возможного процесса), мы можем далее найти разность значений энтропии двух состояний просто путем измерения других параметров — температуры, давления, объема, массы и т. п.; результаты измерений следует подставить в полученные нами формулы.

ДОПОЛНИТЕЛЬНОЕ УПРАЖНЕНИЕ

В этой главе мы уже провели целый ряд подробных вычислений изменения энтропии. Тем не менее вычислим еще одну такую величину для реального процесса, для которого нельзя непосредственно подсчитать величину $\delta q/T$. Результат этого конкретного процесса представляет для нас интерес, поэтому не считайте, что вы просто зря тратите время, даже если вы уже усвоили весь предыдущий материал. Рассмотрим прочный цилиндр с адиабатической оболочкой, разделенный на два равных объема A и B специально укрепленным поршнем, как показано на рис. 12.3. Пусть объем A содержит 1 моль газа при атмосферном давлении и температуре 300 К. Объем B откачан до высокого вакуума, так что количеством остаточного газа и его давлением можно пренебречь. (Так, если $p_B = 10^{-6}$ мм рт. ст., что вполне достижимо при использовании современных вакуумных насосов, то в объеме B содержится всего лишь 10^{-9} моль



$$\begin{array}{ll} p_{1A} = 1 \text{ атм} & p_{1B} \approx 0 (10^{-6} \text{ мм рт. ст.}) \\ T_{1A} = 300 \text{ К} & T_{1B} = 300 \text{ К} \\ V_{1A} = V_{1B} & V_{1B} = V_{1A} \end{array}$$



$$\begin{array}{ll} p_{2A} = 1/2 \text{ атм} & \\ T_{2A} = 300 \text{ К} & \\ V_{2A} = 2V_{1A} & V_{2B} = 0 \\ \Delta U = 0 & Q = 0 \quad W = 0 \end{array}$$

Рис. 12.3. При свободном расширении газ не производит работы. Если расширение происходит адиабатически, то, согласно первому началу термодинамики, внутренняя энергия не меняется. В случае идеального газа также не происходит изменения температуры, поскольку энергия газа зависит только от температуры и не зависит от объема и давления.

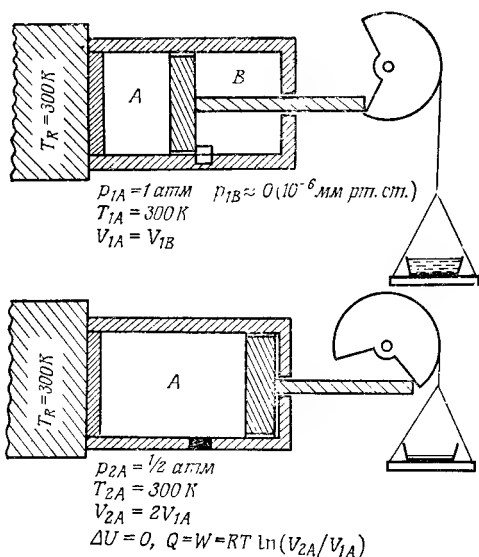


Рис. 12.4. Расширяющийся газ совершает работу в том случае, когда при расширении он преодолевает сопротивление. В данном случае идеальный газ расширяется обратимым образом; его температура остается неизменной благодаря тепловому взаимодействию с термостатом, находящимся при начальной температуре.

газа). Далее поршень освобождают, и газ быстро толкает его в сторону откачанного объема. Испытав упругое столкновение с торцевой стенкой цилиндра, поршень вновь возвращается в газ и сжимает его почти до исходного значения. Процесс будет повторяться до тех пор, пока поршень наконец не придет в состояние покоя относительно торцевой стенки. Конечное давление одинаково по всему цилиндру и составляет половину атмосферного. Конечная температура совпадает с начальной и равна 300 К. (Вспомните опыт Джоуля по свободному расширению газа.) Чему равно при этом изменение энтропии?

Очевидно, поскольку процесс адиабатический, $\int \delta q/T = 0$.

Но столь же очевидно, что параметры T , p и V не являются хорошо определенными в течение процесса. Будет ли изменение энтропии действительно равно нулю? Чтобы ответить на этот вопрос, предположим, что мы повторяем опыт на установке, изображенной на рис. 12.4. На этот раз движению поршня оказывает сопротивление стержень, соединенный с внешним устройством типа простого блока; движение поршня внутри цилиндра приводит к подъему груза вне цилиндра. Грузом может служить, например, некоторая масса воды, в начальный момент точно уравнивающая силу давления сжатого газа на поршень. По мере испарения воды масса груза уменьшается и поршень медленно движется вправо. (Аналогичное устройство использовалось нами в гл. 4 и 6.)

Будем считать, что левая стенка цилиндра является тепло-

проводящей и находится в контакте с термостатом при температуре 300 К. Если теперь предоставить поршню возможность свободно двигаться, он вновь остановится, достигнув правой стенки цилиндра. Но при этом во внешней среде (окружении цилиндра) будет произведена обратимая работа. Таким образом, поршень служит посредником, с помощью которого газ совершает работу. При этом газ должен охладиться, однако благодаря наличию термостата, с которым газ испытывает тепловое взаимодействие, его температура остается равной 300 К. В итоге переход газа из начального в конечное состояние осуществляется так же, как в описанном выше процессе свободного адиабатического расширения. Однако во втором процессе (с подъемом груза) имело место тепловое взаимодействие. Поэтому мы можем вычислить ΔS , интегрируя $\delta q/T$ в полной аналогии с предшествующим разделом, где вычислялось изменение энтропии в процессе изотермического расширения, при котором имело место тепловое взаимодействие. Тогда, повторяя рассуждения, приведшие к формуле (24), получаем

$$\int_1^2 \delta q/T = \Delta S = S_2 - S_1 = R \ln (V_2/V_1) = R \ln 2. \quad (37)$$

По существу, можно было начинать и с выражения (18), представляющего собой формулировку первого начала для простых систем, которые способны совершать лишь механическую работу по расширению:

$$dU = TdS - pdV. \quad (38)$$

Учитывая, что для идеального газа $dU = C_v dT$ и $pV = RT$, окончательно получаем

$$dS = C_v dT/T + R dV/V. \quad (39)$$

Для рассмотренного выше процесса при постоянной температуре первое слагаемое в правой части обращается в нуль. Тогда в результате интегрирования находим

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln (V_2/V_1) = R \ln 2. \quad (40)$$

Этот результат, разумеется, совпадает с выражениями (24) и (37), полученными при вычислении $\delta q/T$ вдоль пути, на котором производится работа и поглощается теплота. Выражая изменение энтропии в (39) через другие параметры (в данном случае T и V), мы избежали хлопот, связанных с выбором конкретного вида процесса между заданным начальным и конечным состояниями, для которого мы могли бы проследить за изменением $\delta q/T$.

Можно рассмотреть еще одну возможность. Предположим, мы позволили газу в цилиндре адиабатически расширяться

(рис. 12.4), но при этом обеспечили, чтобы работа производилась медленно и обратимо — т. е. так, как в рассмотренном выше изотермическом процессе. В этом случае в соответствии с требованиями первого начала температура будет понижаться по мере возрастания объема. Однако температура и объем будут иметь определенные значения в любой момент времени в процессе расширения. Следовательно, мы можем вычислить изменение энтропии по формуле $\int \delta q/T$ и обнаружить, что оно действительно равно нулю для описанного обратимого адиабатического расширения. Аналогичный анализ для широкого круга адиабатических процессов приводит к важному общему выводу о том, что *обратимое* механическое взаимодействие между системой и ее окружением не оказывает никакого влияния на энтропию. Совершение необратимой механической работы (например, такой, как в опытах Джоуля по перемешиванию) может повысить энтропию системы точно так же, как это происходит при поглощении системой теплоты. Однако единственный способ, с помощью которого можно *понижить* энтропию системы, сводится к отрицательному тепловому взаимодействию, или охлаждению. Не существует *никакого* способа понизить энтропию за счет какого-либо вида механической работы.

Таким образом, если система в результате какого-либо процесса переходит из одного состояния в другое, изменение ее энтропии можно определить по изменению других, непосредственно наблюдаемых параметров, таких, как давление, объем и температура. Если нам известна связь между энтропией и другими параметрами, то все в порядке. Если эта связь нам не известна, мы всегда можем определить изменение энтропии, выбирая путь перехода системы из начального в конечное состояние так, чтобы можно было вычислить для этого пути величину $\int \delta q/T$. Существенное условие состоит в том, чтобы в ходе выбранного процесса температура T могла быть определена и была одной и той же для всей системы на каждом этапе процесса.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

Повторим некоторые результаты, полученные в предшествующих главах, а также кратко сформулируем то новое, с чем мы познакомились в этой главе.

1. Термодинамическое описание основано прежде всего на взаимосвязях между двумя группами величин: *параметрами* и *взаимодействиями*.

2. Значения параметров — это числа, полученные в результате определенных измерительных операций. Они отражают

состояние системы в момент измерения и не содержат никакой информации относительно прошлых или будущих состояний системы. Изменение значений параметров при переходе системы из одного состояния в другое не зависит от пути этого перехода. Указанная независимость означает, что небольшое изменение значения параметра (например, давления) можно представить символом dp , т. е. как *полный*, или *точный*, дифферен-

циал. Под этим понимается, что $\int_1^2 dp = p_2 - p_1$; последнее выражение представляет собой математическое отражение факта независимости от пути.

3. *Взаимодействия* происходят между системой и ее окружением при наличии устойчивого соответствия между изменениями в системе и в ее окружении. В термодинамике различают два вида взаимодействий — тепловое и механическое (или теплообмен и работу); их малые величины обозначаются соответственно символами δq и δw . Эти величины являются *неполными* дифференциалами и обладают тем свойством, что значения ин-

тегралов $\int_1^2 \delta q$ и $\int_1^2 \delta w$ зависят от конкретного пути перехода системы из состояния 1 в состояние 2.

4. Параметры и взаимодействия можно связать между собой. Например, согласно первому началу термодинамики в дифференциальной форме $dE = \delta q - \delta w$. По существу, это соотношение определяет параметр (функцию состояния) — энергию. Величина dE представляет собой полный дифференциал, равный разности двух неполных дифференциалов δq и δw (где q и w означают соответственно количество теплоты и работы).

5. Очень важный параметр системы — энтропию — также можно определить через взаимодействие. В выражении $dS = \delta q/T$ величина dS является полным дифференциалом параметра S , называемого *энтропией*. Это утверждение справедливо для любой системы, находящейся при постоянной температуре T и совершающей переход в другое состояние благодаря тепловому взаимодействию δq . Обратимые механические взаимодействия не оказывают влияния на энтропию.

6. Поскольку энтропия является параметром (функцией состояния), ее изменения при переходе системы из одного состояния в другое не зависят от пути. Если известна зависимость энтропии от других свойств, определяющих состояние системы, то нет необходимости придерживаться определения $dS = \delta q/T$. Тогда достаточно вычислить изменение энтропии через изменения других параметров. Если связь энтропии с другими параметрами неизвестна, то всегда можно найти такой путь пере-

хода, для которого можно вычислить величину $\delta q/T$; тогда изменение энтропии можно определить по формуле $\int_1^2 \delta q/T = S_2 -$

$- S_1$. Следует помнить, что так можно сделать только в том случае, если система во все моменты времени находится при определенной температуре T , которая выражается по абсолютным шкалам Кельвина или Рэнкина.

7. Располагая энтропией в качестве параметра, можно выразить первое начало термодинамики только через параметры и их изменения. Для простых систем, способных совершать лишь механическую работу по расширению, оно принимает вид $dU = T dS + p dV$, где U — внутренняя энергия системы.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Рассчитайте и сравните увеличение энтропии (в расчете на 1 моль) при плавлении и испарении каждого из указанных веществ.

Вещество	Формула	Молярная масса	$t'_{\text{плав}} \text{ } ^\circ\text{C}$	$Q_{\text{плав}} \text{ кал/г}$	$t'_{\text{кип}} \text{ } ^\circ\text{C}$	$Q_{\text{исп}} \text{ кал/г}$
Водород	H_2	2	—259	13,8	—253	108
Метан	CH_4	16	—183	14,0	—159	138
Хлороформ	CHCl_3	119	—64	17,6	62	59
<i>n</i> -Гептан	C_7H_{16}	100	—91	33,8	98	76
Этиленгликоль	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62	—12	43,3	197	191
Вода	H_2O	18	0	79,7	100	540
Бензол	C_6H_6	78	6	30,5	80	94
Нафталин	C_{10}H_8	128	80	35,1	218	76
Сера	S_2 (обычн.)	64	119	9,2	316	362
Ртуть	Hg	200	—39	2,7	357	71
Свинец	Pb	207	327	5,9	1620	223
Алюминий	Al	27	659	94,5	1800	1994

2. При подземном взрыве ядерной бомбы произошел выброс горячей породы массой 10^{10} кг при температуре 3000 К. Выброшенная порода остывает до температуры земной коры (600 К). Вычислите изменение энтропии а) самой выброшенной породы; б) земной коры; в) Земли в целом. Считайте, что теплоемкость породы равна 800 кал/(кг·К) и что такую же теплоемкость имеет земная кора.

3. Айсберг массой 10^9 кг, имеющий температуру 0°C , дрейфует в Гольфстриме, температура воды в котором равна 20°C . Через несколько недель от айсберга осталась лишь вода при 20°C . Чему равно изменение энтропии Вселенной, связанное с исчезновением айсберга?

4. Между облаком, обладающим потенциалом 10^7 В относительно земли, и землей проскакивает молния, длящаяся 0,2 с. Средняя величина тока в молнии равна 10^5 А. Напомним, что ток 1 А, проходящий разность потенциалов 1 В, производит в 1 с работу, равную 1 Дж, т. е. обладает мощностью 1 Вт. Считая, что вся энергия разряда молнии мгновенно переходит в тепловую энергию, найдите количество произведенной энтропии, если $T_{\text{атм}} = 300$ К.

5. Метеор, имеющий температуру 3000 К, врывается в айсберг, который несколько недель плавает по морю, имеющему температуру 0°C . Масса метеора 10 кг, его скорость 10 км/с, теплоемкость $C_p = 800$ Дж/(кг·К). Какое количество льда растает? Чему равно изменение энтропии метеора, айсберга и Вселенной?

6. 1 кмоль идеального газа, обладающего теплоемкостью $C_V = 3R$, толкая поршень, удваивает свой объем при 400 К. Поршень связан с электрическим генератором. Ток от генератора проходит через спираль, нагревающую 10 кг воды. Будем считать, что $1/3$ полной работы, производимой газом, идет на преодоление атмосферного давления, а остальная часть — на нагревание воды. Вычислите изменение температуры воды, а также изменение энтропии воды, газа и Вселенной, полагая, что все тепло, поглощенное газом, поступает из термостата при температуре 400 К, а начальная температура воды равна 300 К.

7. 1 кмоль идеального газа совершает цикл Карно (обход на p — V -диаграмме производится по часовой стрелке). Температура нагревателя в 3 раза превышает температуру холодильника. Изобразите цикл в координатах p — V и T — S . Какой физический смысл имеет площадь, ограниченная циклом, в каждом случае?

8. Напомним, что цикл Стирлинга состоит из двух изотермических процессов, связанных с двумя изохорическими процессами (см. упражнение 7 гл. 11). Изобразите цикл Стирлинга для 1 моль идеального газа на p — V -, T — S -, T — V - и S — V -диаграммах.

9. Рассмотрим цикл Отто, в котором 1 моль идеального газа с начальным давлением 1 атм и начальной температурой 300 К адиабатически сжимается до $1/8$ начального объема. Далее газ нагревается при постоянном объеме до температуры 1600 К, потом расширяется адиабатически до начального объема, после чего вновь охлаждается до начальной температуры. Изобразите процесс на p — V - и T — S -диаграммах. Определите количество теплоты и изменение энтропии на каждом этапе цикла. Полагая, что источником тепла являлся термостат при температуре 3000 К, а теплота отдается при 300 К, рассчитайте изменение энтропии Вселенной на каждом этапе цикла, если теплоемкость газа $C_V = 3R$.

13. ВСЕ КОНЧАЕТСЯ ЭНТРОПИЕЙ

Познакомившись с новым параметром — энтропией, вы теперь можете перейти к изучению ее роли в наиболее обобщенной формулировке второго начала термодинамики. Правда, знакомство оказалось столь кратким, что вы можете еще не чувствовать себя вполне готовым к этому, и энтропия продолжает оставаться для вас несколько таинственной величиной. Но опасения излишни, и если даже придется слегка споткнуться на этом пути — не беда! Последний сюжет нашего рассказа, начавшегося с Чарли, будет посвящен связи между энтропией и вторым началом термодинамики. Будем надеяться, что он поможет читателю лучше понять столь удивительную и сложную величину, как энтропия, которая, подобно прожиточному минимуму в США, растет постоянно и неумолимо.

В ПОИСКАХ КРАСОТЫ

Утверждение, которое мы называли нулевым началом термодинамики, сводится по существу к постулированию существования температуры. Первое начало утверждает существование энергии и требует, чтобы она сохранялась при всех взаимодействиях между любой системой и ее окружением. В отличие от этих простых и элегантных обобщений изученные нами формулировки второго начала сводятся к утверждениям о том, что могут и чего не могут тепловые машины и холодильники. Разумеется, нам удалось вывести и некоторые следствия, не связанные непосредственно с тепловыми машинами (хотя наши рассуждения основывались все же на принципах действия машин). К числу таких следствий относятся, например, вывод о существовании абсолютной шкалы температур и уравнение Клапейрона, устанавливающее зависимость температур кипения и замерзания от давления. Однако в наших рассуждениях неизменно присутствовало (иногда неявно) представление о тепловых машинах. Разумеется, никто не отрицает практической важности тепловых машин в создании тех жизненных благ, ко-

торые мы ассоциируем с современной цивилизацией. Однако постоянная забота о коэффициенте полезного действия этих устройств накладывает отпечаток грубого прагматизма на обобщение второго начала, которое приобрело величественный статус фундаментального закона природы. Ревнителю строгости, имеющиеся среди нас, конечно, хотели бы получить такую формулировку второго начала, которая была бы столь же лаконичной, общей, абстрактной и красивой, как и первое начало, согласно которому $dE = \delta q - \delta w$. Поэтому мы постараемся представить хорошо знакомое нам правило тепловой машины (ПТМ) в несколько более благородном обличии.

Заметим прежде всего, что все наши «бухгалтерские расчеты» производились для тепловых машин и холодильников, однако выводы относительно взаимосвязи работы и теплоты не были ограничены рамками какой-либо конкретной конструкции. Мы начали с конкретной системы (идеального газа), совершающего весьма специфический процесс (цикл Карно). В итоге мы пришли к соотношениям между количеством поглощенной теплоты и произведенной работой, которые применимы к *любой* системе, совершающей *любой* цикл. Например, металлический провод, температура которого то повышается, то понижается, вряд ли можно рассматривать как тепловую машину в обычном смысле. Однако соотношение между суммарной работой, производимой проводом при его удлинении и сокращениях, и подводимым к нему количеством теплоты в процессе расширения подчиняется ПТМ. ПТМ определяет соотношение между тепловым и механическим взаимодействиями для *любого* вещества (или комбинации веществ) при *любой* последовательности изменений, в результате которой в конечном счете вещество возвращается в исходное состояние. Поскольку все возможные взаимодействия между системой и ее окружением сводятся либо к тепловому, либо к механическому, ПТМ действительно имеет весьма широкую применимость.

Мы все время подчеркивали, что ПТМ справедливо лишь для замкнутого цикла (или целого числа циклов) и, таким образом, лишь для случаев, когда в системе, представляющей собой «тепловую машину», отсутствуют какие-либо результирующие изменения. Однако при любом тепловом или механическом взаимодействии, которое испытывает наша «машина», окружение этой машины (т. е. среда), очевидно, испытывает взаимодействие, равное по величине и противоположное по знаку. Каждая калория тепла, *поглощенная* машиной, *отобрана* у среды. Вся работа, произведенная машиной, — это работа, произведенная ею над средой, и наоборот. Отсюда следует, что при соответствующих изменениях знаков ПТМ справедливо по отношению к среде, так же как и по отношению к самой машине. Этот

вывод особенно важен, поскольку в данной главе среда (часть Вселенной вне системы) будет интересоваться нас не менее, чем сама система.

Если в результате прохождения цикла система возвращается в исходное состояние, какие-либо результирующие изменения могут произойти лишь в ее окружении. Тепловая машина выполняет здесь лишь функции посредника, через которого передаются взаимодействия; она «покидает сцену» после того, как цикл замкнулся. Таким образом, выводы, полученные в ходе анализа цикла, касаются любых изменений в реальном мире, которые вызваны тепловыми и механическими взаимодействиями (или обуславливают их, или могут быть описаны с их помощью). Лишь очень небольшое число возможных изменений состояния (если они вообще существуют) не попадают в этот широкий класс. Короче говоря, ПТМ — это отнюдь не частное утверждение, и потому естественно ожидать, что его содержание можно выразить в очень общей форме без обращения к конкретной машине или механическому устройству. Читатель, вероятно, уже догадался, что ключевую роль в искомой общей формулировке призвана сыграть энтропия.

ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ В ИЗОЛИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

Свободное расширение идеального газа в твердом сосуде с адиабатическими стенками — один из примеров спонтанного процесса в изолированной системе, под которой мы понимаем систему, не испытывающую каких-либо тепловых или механических взаимодействий с окружением. Как было показано в гл. 12, изменение энтропии при адиабатическом свободном расширении без совершения внешней работы равно

$$\Delta S = nR \ln(V_2/V_1). \quad (1)$$

Поскольку при любом подобном процессе конечный объем V_2 всегда превышает начальный объем V_1 , отношение V_2/V_1 всегда больше единицы и потому изменение энтропии положительно. Более того, если бы даже в описанной ситуации в правой части сосуда вместо вакуума находился какой-либо другой газ, суммарная энтропия все равно возросла бы; для этого достаточно, чтобы поршень был проводником тепла, а конечная температура в обеих частях сосуда была одинаковой. Как нетрудно проверить путем вычислений, если начальное давление в правой части сосуда ниже, чем в левой, приращение энтропии газа в левой части сосуда превысит ее убыль для газа в правой. Короче говоря, выравнивание давления газа в изолированной системе, где температура однородна, *всегда* приводит к возрастанию энтропии всей системы,

Существует и другой процесс выравнивания, который происходит спонтанно в изолированной системе. Если даже вам не приходилось ставить специальных экспериментов, вы, наверное, согласитесь с тем, что и в отсутствие перемешивания соль, несколько кристалликов которой было брошено в сосуд с водой, в конечном итоге распределится равномерно по всей массе воды. Процесс, в результате которого это произойдет, называется **диффузией**. Предположим теперь, что процесс диффузии имеет место внутри адиабатически изолированного сосуда с твердыми стенками. Внутри сосуда имеется поршень, проницаемый для воды, но непроницаемый для растворенной в ней соли. (Подобные полупроницаемые мембраны действительно существуют и даже используются в так называемом процессе *обратного осмоса* при опреснении морской воды.) Как показано на рис. 13.1, нерастворенная соль первоначально находится в малом объеме между поршнем и левой стенкой цилиндра. Затем она растворяется и диффундирует в воде, но не может преодолеть преграду в виде поршня. Однако процесс диффузии продолжается, поскольку большее число молекул воды проходит сквозь поршень справа налево, чем в обратном направлении. В итоге поршень движется вправо под действием так называемого *осмотического давления*. Это давление часто бывает значительным: оно измеряется тем давлением, которое следовало бы приложить к поршню, чтобы помешать его движению вправо. Так, например, концентрация растворенных в морской воде солей составляет всего лишь около 3,5% (по массе). Однако если концентрация соли в воде в описанном опыте поддерживается на таком уровне, то результирующее осмотическое давление превышает 22 атм! Если поршню ничто не препятствует, он медленно дойдет до правой стенки цилиндра и остановится, как показано на рис. 13.1. Поскольку цилиндр имеет твердые и адиабатически изолированные стенки, при этом невозможно ни тепловое, ни механическое взаимодействие с окружением. Следо-

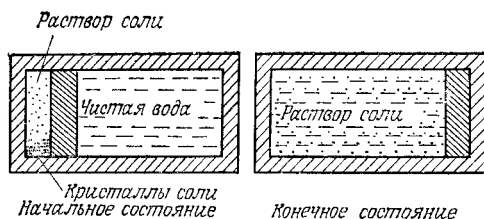


Рис. 13.1. Объем разделен поршнем, проницаемым для воды и непроницаемым для соли. Молекулы соли имеют тенденцию проникать в объем, заполненный чистой водой, а чистая вода проникает в объем, заполненный раствором. В результате возникает осмотическое давление, под действием которого поршень движется в направлении объема, заполненного чистой водой.

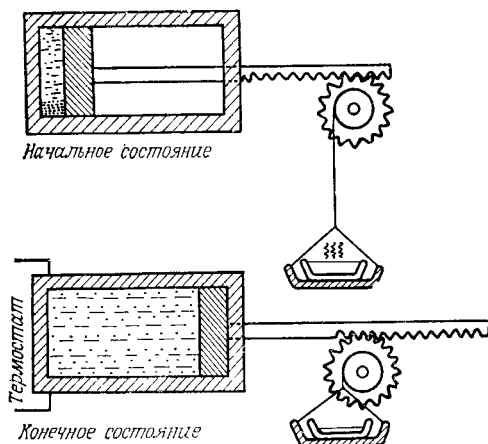


Рис. 13.2. Осмотическое давление можно использовать для совершения обратимой работы. Благодаря тому что система испытывает тепловое взаимодействие с термостатом, ее температура остается постоянной; следовательно, конечное состояние аналогично конечному состоянию на рис. 13.1. Процесс диффузии протекает очень медленно, однако в принципе, если использовать соленую воду, содержащуюся в океанах, и пресную воду, содержащуюся в реках, то за счет осмотического давления можно было бы получить работу, равную мировому потреблению энергии.

вательно, в соответствии с первым началом полная энергия системы не должна измениться.

Повторим теперь описанный опыт с одним изменением: движение поршня передается стержню, а от него — внешнему устройству, над которым поршень способен, таким образом, совершать обратимую работу. На рис. 13.2 изображен возможный вариант такого устройства, во многом напоминающего изображенное на рис. 12.4. В этом случае энергия системы уменьшится на величину, равную произведенной работе. Можно, однако, компенсировать это уменьшение за счет теплообмена, который обеспечит поддержание постоянной температуры. Таким образом, конечное состояние системы окажется в точности таким же, как и в первом опыте, когда поршень не совершал работы. Очевидно, во втором процессе энтропия системы возрастет благодаря тепловому взаимодействию. Поскольку начальное и конечное состояния в обоих процессах совпадают, первый процесс должен сопровождаться в точности таким же возрастанием энтропии, как и второй. Таким образом, возрастание энтропии связано с диффузией соли, концентрация которой становится одинаковой по всему объему системы. Немало опытов подобного рода (или им эквивалентных) было поставлено для доказательства того, что в изолированной системе любое выравнивание разности концентраций растворенных веществ сопровождается возрастанием энтропии системы.

Существует еще один, более важный процесс выравнивания. Пусть имеются два куса меди a и b , каждый из которых обладает теплоемкостью C . Поместим оба куса в твердую аднаба-

тическую оболочку в момент, когда $T_a = 400$ К, а $T_b = 200$ К (рис. 13.3). Для анализа этой ситуации будем рассматривать каждый блок как подсистему, а систему в целом будем представлять себе как сумму подсистем. По прошествии достаточного времени окажется, что блоки имеют одинаковую температуру. Поскольку теплоемкости их равны, конечная температура определяется, очевидно, арифметическим средним начальных температур, т. е. составляет 300 К; ввиду малости изменения объема меди при изменении температуры можно считать, что процесс теплообмена происходит при постоянном объеме.

Тогда, используя формулу (26) из гл. 12 (полученную интегрированием соотношения $dS = \delta q/T = C_V dT/T$), находим

$$\begin{aligned}\Delta S_a &= C_V \ln(T_{2a}/T_{1a}) = C_V \ln(300/400) \\ \Delta S_b &= C_V \ln(T_{2b}/T_{1b}) = C_V \ln(300/200) \\ \Delta S_{\text{полн}} &= \Delta S_a + \Delta S_b = C_V \left(\ln \frac{T_{2a} T_{2b}}{T_{1a} T_{1b}} \right) = C_V \left(\ln \frac{3}{4} + \ln \frac{3}{2} \right) \\ \Delta S_{\text{полн}} &= C_V \ln \frac{9}{8}.\end{aligned}\quad (2)$$

Поскольку $9/8$ больше единицы, а C_V — положительная величина, полная энтропия системы возросла в результате выравнивания температур. Такого рода тепловое взаимодействие между двумя объектами, находящимися при различных температурах, *всегда* приводит к возрастанию энтропии системы как целого. В дифференциальной форме при любом малом тепловом взаимодействии в ходе процесса выравнивания температур имеем

$$dS_{\text{полн}} = dS_a + dS_b = (\delta q/T)_a + (\delta q/T)_b. \quad (3)$$

Если T_a превышает T_b , то δq_a имеет отрицательный знак, а количество теплоты δq_b равно по абсолютной величине δq_a , но имеет положительный знак. Отрицательное слагаемое имеет больший знаменатель T_a , поэтому положительное слагаемое превосходит отрицательное по абсолютной величине. Таким

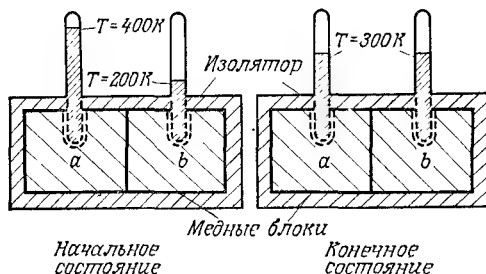


Рис. 13.3. Спонтанное выравнивание температуры в изолированной системе, состоящей из двух медных блоков. Это происходит *всегда*.

образом, величина $dS_{\text{полн}}$ будет положительной: тот же результат получится, очевидно, и в том случае, если, наоборот, T_b превышает T_a . Кратко можно сказать, что поток теплоты от более горячего тела к более холодному всегда приводит к возрастанию суммарной энтропии обоих объектов.

Мы рассмотрели процессы в изолированных системах, в ходе которых выравниваются начальные разности температуры, давления и концентрации. Основываясь на своих наблюдениях, подтвержденных многовековым опытом и отсутствием хотя бы единственного исключения, мы рискуем сделать смелое обобщение: в любой изолированной системе выравнивание разностей температуры, давления или концентрации всегда приводит к возрастанию энтропии системы. *Никогда* не наблюдалось, чтобы эти процессы приводили к обратному результату или шли в обратном направлении. Никогда еще первоначально однородная изолированная система не обнаруживала спонтанных (самопроизвольных) переходов в состояния с неоднородным распределением температуры, давления или концентрации¹⁾.

Кроме упомянутых спонтанных процессов выравнивания параметров существует другой класс явлений, которые могут приводить к изменениям в изолированной системе. Эти процессы можно назвать «превращениями энергии»; приведем некоторые примеры.

1. Электрический мотор с маховиком на оси заключают в жесткую теплоизолирующую (адиабатическую) оболочку. Мотор снабжают энергией от внешнего источника до тех пор, пока не достигается высокая скорость вращения. После этого электрическую цепь размыкают, и система становится полностью изолированной. Через некоторый промежуток времени, длительность которого зависит от трения в подшипниках, мотор и маховик возвращаются в состояние покоя. Тщательные наблюдения показывают, что температура всей системы выше, чем если бы система была изолирована с самого начала.

2. Шар, находившийся в верхней части откачанной жесткой теплонепроницаемой оболочки, начинает падать. Через некоторое время он приходит в состояние покоя на плоскости в основании оболочки. Тщательные измерения показывают, что температура плоскости и шара немного повышается.

3. Смесь газообразных водорода и кислорода заключена в жесткую теплонепроницаемую «бомбу», которая содержит несколько литров жидкой воды. В «бомбе» имеется также часовой механизм, который в определенное время разбивает маленькую стеклянную трубочку, содержащую кусочек платины. Катали-

¹⁾ Здесь следовало бы сделать ударение на слове «изолированная», так как в *открытой* системе при соответствующих условиях возможно и понижение энтропии (например, явления самоорганизации и т. п.). — *Прим. ред.*

зируемые платиной водород и кислород взаимодействуют. Изучение «бомбы» после окончания реакции показывает, что количество воды в ней немного больше, чем в начале опыта, водород и кислород отсутствуют, а температура бомбы повысилась.

4. Электрический конденсатор, соединенный с проводочным сопротивлением, заключен в жесткую теплонепроницаемую оболочку. После запаивания оболочки часовой механизм замыкает цепь и конденсатор разряжается через сопротивление. После окончания разряда температура системы, находящейся внутри оболочки, несколько выше начальной.

5. Сильно растянутая пружина одним концом прикреплена к жесткой опоре, а другим — к телу, находящемуся на шероховатой поверхности. Вначале тело удерживается веревкой, закрепленной на другой неподвижной опоре. Веревка разрывается, и тело скользит с трением до тех пор, пока пружина не оказывается в ненапряженном состоянии. Наблюдения показывают, что температура пружины, тела, плоскости и опор повышается.

6. Контейнер с радиоактивными отходами запечатывается в бетонный блок и захоранивается в леднике, поверхностная температура которого остается постоянной и равной 0°C . Через несколько лет исследования показывают, что в глубине ледника радиоактивный блок оказывается окруженным водой при 0°C .

В каждом из описанных явлений внутри изолированной системы происходит какое-либо наблюдаемое спонтанное изменение. Более того, в точности те же изменения могли бы быть (хотя бы в принципе) произведены также за счет комбинации обратимой работы и обмена теплотой с окружением. Например, электромотор и маховик можно было бы привести в состояние покоя, заставив вал совершать работу над окружением (скажем, посредством поднятия груза). Тогда для изменения температуры (которое в изолированной системе достигалось за счет диссипации энергии при трении в подшипниках) можно было бы использовать тепловое взаимодействие с окружением. Аналогично в третьем примере водород и кислород могли бы реагировать друг с другом в топливном элементе, подобном тому, который служит для выработки электроэнергии в космических кораблях. Полученную энергию можно было бы использовать для совершения работы над окружением. В то же время теплообмен со средой мог бы привести к подъему температуры внутри «бомбы». Даже в случае с радиоактивными отходами можно было бы (хотя практически трудно) преобразовать часть энергии, высвобождающейся в результате ядерной реакции¹⁾,

¹⁾ В настоящее время использование тепловой энергии радиоактивных отходов АЭС (известное под названием «концепция промежуточного хранения») уже перешло в стадию практической инженерной разработки. Проектируемая

в работу над внешним окружением.

Таким образом, каждую из перечисленных систем можно было бы привести в то же самое конечное состояние обратимым путем, включающим поглощение теплоты от окружения (среды). Вдоль этого пути система увеличивала бы свою энтропию. С другой стороны, любое изменение энтропии не зависит от конкретного пути, проходимого системой между начальным и конечным состояниями. Следовательно, любой из перечисленных выше спонтанных процессов внутри изолированной системы приводит к возрастанию энтропии системы.

Во всех перечисленных шести процессах происходит увеличение *внутренней* энергии системы за счет какой-либо другой формы энергии. К тому же выводу можно прийти, применяя более формальные и краткие рассуждения. Прежде всего заметим, что бесконечно малое приращение полной энергии системы можно рассматривать как сумму приращений всех возможных компонент полной энергии. Этот факт можно записать так:

$$dE = d(\text{ПЭ}) + d(\text{КЭ}) + d(\text{ХЭ}) + d(\text{ЭЭ}) + d(\text{ЯЭ}) + dU + \dots, \quad (4)$$

где E и U — соответственно полная и внутренняя энергии, ПЭ, КЭ, ХЭ, ЭЭ, ЯЭ — потенциальная, кинетическая, химическая, электрическая и ядерная энергии. В случае изолированной системы имеем $dE = 0$. Тогда уравнение (4) можно переписать в виде

$$dU = -[d(\text{ПЭ}) + d(\text{КЭ}) + d(\text{ХЭ}) + d(\text{ЭЭ}) + d(\text{ЯЭ}) + \dots]. \quad (5)$$

Согласно уравнению (5), в случае изолированной системы любая убыль суммы всех видов энергии в правой части (5) сопровождается приростом внутренней энергии системы. В свою очередь любое увеличение внутренней энергии проявляется, например, как повышение температуры или как фазовый переход и неизбежно связано с ростом энтропии системы. Как было показано в предшествующей главе, $\Delta S = \Delta U/T$ для любого процесса при постоянном объеме и температуре и $\Delta S = C_V \ln(T_2/T_1)$ для любого процесса, идущего при постоянном объеме, но сопровождающегося изменениями температуры.

ЭНТРОПИЯ И ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

В предыдущем разделе мы бегло рассмотрели широкий круг процессов, в том числе процессы выравнивания температуры, давления и концентрации, а также процессы преобразования ки-

в ряде стран мощность установки (действие которой рассчитано на 100 лет) составляет 1 МВт, причем предполагается использовать отходы, образующиеся при работе в течение 25 лет АЭС суммарной мощностью 1000 МВт.—
Прим. ред.

*Случайность эта или та,
А энтропия — возросла!*



нетической, потенциальной, электрической, химической и ядерной энергии во внутреннюю энергию. В каждом случае мы на основании своего опыта могли сказать, в каком направлении будут спонтанно протекать эти процессы. Мы установили, что во всех случаях энтропия системы возрастает. Разумеется, мы рассмотрели очень немногие примеры, поэтому может показаться рискованным выводить какие-либо универсальные закономерности из столь небольшого их числа. Тем не менее всем этим процессам присуща одна общая черта, или закономерность, которая выглядит вполне обоснованной, так что мы могли бы довольно легко поверить в то, что *любой* спонтанный процесс в изолированной системе должен привести к *возрастанию энтропии* этой системы. Это — хотя и довольно смелое — обобщение еще никогда и нигде не нарушалось, и потому оно принято в качестве универсального принципа, именуемого вторым началом термодинамики. Как уже отмечалось, существует много формулировок второго начала, причем их эквивалентность не всегда сразу очевидна. Для дальнейшего обсуждения мы сформулируем второе начало как итог наших наблюдений:

Любой спонтанный процесс в любой изолированной системе всегда приводит к росту энтропии этой системы.

Из этой частной формулировки второго начала термодинамики вытекает ряд естественных следствий.

1. Если каждый спонтанный процесс в изолированной системе приводит к увеличению энтропии этой системы, то такой процесс может протекать только в том случае, если возможно увеличение энтропии системы. Если увеличение энтропии в некоторой системе невозможно, то в такой системе не может происходить никаких спонтанных изменений. Невозможность спонтанного изменения может быть связана с максимумом энтропии системы. Состояние максимальной энтропии, т. е. невозможности спонтанного изменения, известно как состояние *абсолютного термодинамического равновесия*.

2. Для любого процесса всегда возможно определить сп-

стему, т. е. провести границу таким образом, чтобы все части реального мира, на которые каким-либо способом воздействуют эти процессы, оказались расположенными внутри системы. Исходя из этого, мы делаем вывод, что любой спонтанный процесс всегда приводит к увеличению энтропии. Максимально обобщая это утверждение, а именно рассматривая всю Вселенную как единую систему, можно сделать следующее утверждение, вытекающее из второго начала термодинамики: энтропия Вселенной всегда растет. Такое обобщение на весь окружающий нас мир привело Клаузиуса к краткой афористичной формулировке, объединившей первое и второе начала: «Энергия Вселенной постоянна; энтропия Вселенной стремится к максимуму».

3. Если любое возможное спонтанное изменение приводит к увеличению энтропии, то энтропия изолированной системы не может уменьшаться. Заметим, что это утверждение относится только к *изолированной системе*. Всегда можно уменьшить энтропию системы путем соответствующего теплового взаимодействия, но невозможно осуществить это путем совершения работы. (Доказательство последнего утверждения — не более чем упражнение по логике, но по существу проводится просто.)

4. Любой мыслимый процесс может протекать, хотя бы теоретически, как в прямом, так и в обратном направлении. Порядок следования состояний во времени может быть прямым или обратным. Мы показали, что любое состояние, спонтанно следующее за предыдущим, должно обладать более высокой энтропией, чем предшествующее состояние. Таким образом, последовательность всех естественных процессов определяется принципом роста энтропии, поэтому энтропию называли «стрелой времени».

5. Все эти утверждения основаны на эмпирических наблюдениях, которые неизбежно относились к конечным системам. Если Вселенная бесконечна, все утверждения становятся несостоятельными и мы не можем быть уверены, что тепловая смерть Вселенной неизбежна. В действительности, если даже Вселенная конечна, но ее размеры на много порядков превышают размеры любой изолированной системы, доступной для наблюдения, было бы рискованно предполагать применимость к ней наших законов термодинамики.

Здесь вновь, как это уже бывало в наших рассуждениях, оказывается, что легче оперировать математическими выражениями, чем устными утверждениями. Поэтому естественно перевести нашу новую формулировку второго начала на строгий и изящный язык математики. Прежде всего отметим, что энтропия изолированной системы может увеличиваться из-за спонтанных изменений внутри системы; если же в системе ничего

не происходит, то энтропия остается постоянной. Следовательно,

$$d_i S \geq 0, \quad (6)$$

где индекс «*i*» обозначает изменение энтропии, обусловленное необратимыми (irreversible) процессами внутри (inside) системы, не обменивающейся теплом со средой, т. е. изолированной (isolated) системы. Иначе говоря, $d_i S$ — любое бесконечно малое (дифференциальное) изменение энтропии, не скомпенсированное равным по величине, но противоположным по знаку изменением энтропии в окружающей среде. Второе начало гласит, что такое изменение может быть только положительным или равным нулю, но никогда не может быть отрицательным. В $d_i S$ включены изменения энтропии, обусловленные изменениями внутренней энергии, которые вызваны необратимыми механическими взаимодействиями путем совершения работы (например, как в опытах по перемешиванию). По существу такие изменения обусловлены увеличением внутренней энергии внутри системы. То, что «пересекает границу» системы, — это работа.

Следует также понимать, что энтропия системы может измениться за счет теплообмена с внешней средой. Для этого случая запишем

$$d_e S = \delta q / T, \quad (7)$$

где индекс «*e*» обозначает обмен (exchange) энтропией между системой и окружением или ее переход от внешних (external) источников к системе или в обратную сторону. Как уже было показано, энтропия системы может повышаться или понижаться за счет теплообмена с окружением в соответствии с тем, положительна или отрицательна величина δq .

Полное бесконечно малое приращение энтропии складывается из ее внутреннего изменения и обмена со средой, так что

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (8)$$

и, поскольку, согласно (7), $d_e S = \delta q / T$, имеем

$$dS = \delta q / T + d_i S, \quad (9)$$

где всегда

$$d_i S \geq 0. \quad (10)$$

Выражения (9) и (10) представляют собой полезную формулировку второго начала термодинамики. Поскольку величина $d_i S$ всегда положительна, эти выражения можно объединить, что приводит к неравенству

$$dS \geq \delta q / T, \quad (11)$$

где δq — количество теплоты, отданное окружению (или полученное от него). Только в случае обратимого процесса, когда

$d_i S = 0$, можно записать $dS = \delta q/T$. В отсутствие теплообмена со средой, т. е. для адиабатической или изолированной системы, неравенство (11) принимает вид

$$dS \geq 0. \quad (12)$$

При указанных ограничениях любое из неравенств — (11) или (12), впервые установленных Клаузиусом, можно принять в качестве формулировки второго начала. Более наглядным, однако (хотя и несколько менее строгим), выражением второго начала могут служить соотношения (8) — (10), указывающие, как происходит изменение энтропии: за счет ее *внутреннего* производства или за счет *обмена* с внешней средой. Суть второго начала заключается в том, что величина, называемая энтропией системы, может *производиться внутри* системы (за счет необратимых процессов) или может *поступать* в систему в результате теплового взаимодействия с внешними источниками. Энтропия может переходить от системы к окружению или наоборот, но ее количество никогда не уменьшается; однажды произведенная энтропия навсегда остается в графе прихода в «гроссбухе» Вселенной.

Затруднение возникает, когда система и ее окружение (или другая система) имеют различные температуры. Рассмотрим идеализированную ситуацию, характеризующую резким изменением температуры на границе между системами A и B , в каждой из которых, расположенных по обе стороны границы, распределение температуры однородно. Предположим, что T_A больше, чем T_B . Пусть системы обменивались малым количеством теплоты δq . Тогда $d_e S_A = (\delta q/T)_A$, а $d_e S_B = (\delta q/T)_B$. Величина стоящего в числителе обоих выражений количества теплоты одинакова, но для системы A его знак отрицателен, а для системы B — положителен. Тогда, поскольку $T_A > T_B$, количество энтропии $d_e S_A$, теряемое системой A , меньше количества энтропии $d_e S_B$, поступающего в систему B . Это кажущееся противоречие приводит нас в замешательство, так как подобные явления не происходят с сохраняющимися величинами (такими, например, как масса и энергия), с которыми мы давно и хорошо знакомы. Однако энтропия отличается от этих величин тем, что она может только порождаться, но не исчезать. В рассматриваемом случае она порождается на границе между системами, где имеется резкий перепад температур. Если угодно, мы можем провести подсчет баланса энтропии несколько иначе, проведя границу так, чтобы температуры по обе ее стороны были одинаковы. Тогда величина энтропии, входящей в B , будет равна величине энтропии, выходящей из A , так что производство энтропии будет происходить внутри одной из систем — A или B , в зависимости от того, с какой стороны от новой границы рас-

положен перепад температур. В этом случае производство энтропии будет описываться слагаемым $d_i S$ для системы A или B соответственно.

В действительности на границе системы с ее окружением (или другой системой) никогда не может быть перепада или скачка температуры в буквальном смысле слова. Всегда существует лишь градиент, который может иметь бóльшую или меньшую величину в зависимости от теплопроводности материалов, из которых состоят система и ее окружение. Целесообразно в этом случае считать, что производство энтропии происходит в той области, где существует градиент температур, т. е. температура зависит от расстояния. При наличии стационарного потока тепла, обеспечивающего постоянство градиента температур, следует заключить, что все свойства переходной области, в том числе порождаемая в ней энтропия, остаются неизменными во времени. Бóльшее количество энтропии выходит из этой области, чем входит в нее, так что мы приходим к понятию производства энтропии в области, через которую протекает поток тепла. Явления такого типа составляют содержание дисциплины, называемой *термодинамикой необратимых процессов*.

СВЯЗЬ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ ФОРМУЛИРОВКАМИ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

В начале этой главы говорилось о важности и широкой применимости правила тепловой машины (ПТМ). Убедившись в том, что ПТМ по существу выражает фундаментальный принцип — второе начало термодинамики, мы критиковали ПТМ за его известную ограниченность, а именно за преимущественный интерес к тепловым машинам и их КПД. В дальнейшем, изучая ряд опытов, индуктивным путем мы пришли к другой общей формулировке второго начала. Согласно этой новой формулировке, энтропия часто возникает, но никогда не уничтожается. Представляется уместным выяснить, можно ли вывести ПТМ из новой, более абстрактной формулировки второго начала, а также установить, содержат ли неявно другие известные формулировки утверждение, что энтропия растет в естественных (самопроизвольных) процессах.

Обратимся вновь к уже знакомой схеме, изображающей тепловую машину, действующую между нагревателем и холодильником с температурами T_1 и T_2 (рис. 13.4). При прохождении цикла машина поглощает количество теплоты Q_1 от высокотемпературного источника (нагревателя) при температуре T_1 , производит работу W и отдает количество теплоты Q_2 низкотемпе-

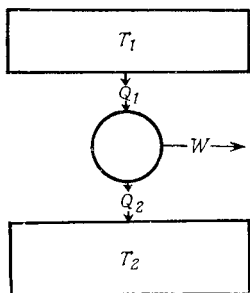


Рис. 13.4. Тепловая машина, действующая между нагревателем с температурой T_1 и холодильником с температурой T_2 .

ратурному резервуару (холодильнику) при температуре T_2 . Поскольку совершается замкнутый цикл, для тепловой машины $\Delta S = 0$. Тогда, интегрируя обе части неравенства (11), получаем

$$\oint \delta q/T = Q_1/T_1 + Q_2/T_2 \leq \Delta S = 0, \quad (13)$$

или

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 \leq 0. \quad (14)$$

Умножим обе части (14) на T_2/Q_1 ; это дает

$$T_2/T_1 + Q_2/Q_1 \leq 0. \quad (15)$$

Добавим теперь к обеим частям соотношения (15) разность $1 - T_2/T_1$; тогда имеем

$$1 + Q_2/Q_1 \leq 1 - T_2/T_1. \quad (16)$$

Путем несложного алгебраического преобразования приходим к неравенству

$$(Q_2 + Q_1)/Q_1 \leq (T_1 - T_2)/T_1. \quad (17)$$

Однако, согласно первому началу термодинамики, для замкнутого цикла тепловой машины сумма $Q_2 + Q_1$ равна совершенной работе W . Тогда неравенство (17) принимает хорошо известный нам вид ПТМ:

$$W/Q_1 \leq (T_1 - T_2)/T_1. \quad (18)$$

Рассмотрим теперь возможность непрерывной работы тепловой машины без отдачи какого-либо количества теплоты холодильнику. Как уже отмечалось, такая перспектива была бы крайне заманчивой ввиду огромных запасов тепловой энергии в океане. Если бы нам удалось просто черпать теплоту из океана и вводить ее в машину без необходимости последующей отдачи остаточной теплоты, то все проблемы, связанные с энергетическим кризисом, были бы решены. Подобная возможность означала бы, что слагаемое Q_2/T_2 не появлялось бы в соотно-

шении (13), полученном путем интегрирования соотношения (9). Тогда для системы, содержащей только высокотемпературный нагреватель и тепловую машину, мы имели бы

$$\Delta S_{\text{полн}} = Q_1/T_1 + \Delta_i S. \quad (19)$$

Поскольку величина Q_1 отрицательна, энтропия нагревателя понизилась бы. Оставшаяся часть полного изменения энтропии внутри системы (так определенной нами) равна слагаемому $\Delta_i S$, которое следует приписать тепловой машине. Очевидно, величина $\Delta_i S$ должна быть равна нулю, поскольку по предположению тепловая машина должна действовать непрерывно, т. е. циклически. Таким образом, суммарным результатом всех процессов, происходящих в системе, состоящей из нагревателя и тепловой машины, было бы понижение ее энтропии. Данная система с глобальной точки зрения является адиабатической, поскольку единственное тепловое взаимодействие по предположению имеет место лишь между нагревателем и машиной, т. е. внутри системы. Иначе говоря, отбор теплоты у нагревателя и полное превращение его в работу эквивалентно понижению энтропии адиабатической, или изолированной, системы. Однако, согласно нашей формулировке второго начала термодинамики, подобное понижение не может иметь места, так как всегда $d_i S \geq 0$. Утверждение о том, что в циклическом процессе невозможно отводить теплоту от нагревателя и *полностью* переводить ее в работу, называют иногда вторым началом термодинамики в формулировке Кельвина — Планка.

Другая известная формулировка второго начала, обычно приписываемая Клаузиусу, гласит, что невозможно проводить циклический процесс так, чтобы его единственный результат состоял в отборе теплоты от термостата с низкой температурой и передаче ее другому термостату с более высокой температурой. Это утверждение, которое фактически было использовано Карно при проведении анализа цикла, названного его именем, и которое вполне согласуется с представлениями Чарли об окружающем мире, может быть непосредственно получено из соотношений (9) — (12).

СУЩНОСТЬ ЭНТРОПИИ

Выше мы отметили, что нулевое начало термодинамики устанавливает существование параметра, называемого температурой. Аналогично первое начало устанавливает существование другого параметра (функции состояния) — энергии, а также невозможность ее возникновения или уничтожения. После того как мы потратили так много времени и сил на введение еще одного параметра — *энтропии*, можно рассматривать второе начало как утверждение о том, что энтропия не может быть

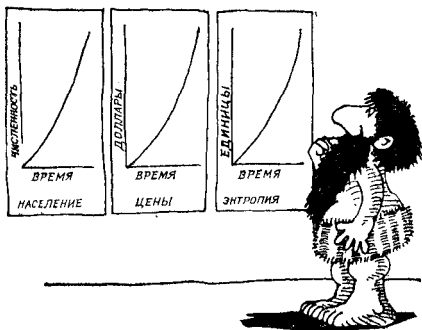
уничтожена и что она всегда возникает во всех естественных (самопроизвольных) процессах. Хотелось бы надеяться, что в ходе этого обсуждения вы в полной мере оценили важность и могущественность понятия энтропии. Возможно все же, что сущность этого понятия все еще ускользает от вас. Что же такое в конце концов энтропия? Прежде всего она, несомненно, является параметром, или функцией состояния; кроме того, ее изменения связаны с тепловыми взаимодействиями соотношением $dS = \delta q/T$. Наконец, энтропия в определенном смысле является обратной мерой способности изолированной системы к изменению. Тем не менее даже при большом опыте работы с понятием энтропии многие люди испытывают ощущение, что энтропия представляет собой совершенно абстрактную величину, не имеющую сколько-нибудь прямого отношения к тем явлениям, с которыми все мы сталкиваемся повседневно. Наверное, вы также испытали бы затруднение, если бы вам пришлось объяснить (хотя бы совершенно приближенно), что такое энтропия, прохожему на улице. Чарли наверняка уныло покачал бы головой и умчался в поисках ужина. При необходимости объяснить, что такое энергия, можно было бы по крайней мере воспользоваться школьной формулировкой: «Энергия — это способность совершать работу». Хотя такое утверждение нельзя считать вполне исчерпывающим и точным (строго говоря, оно и не вполне верно), оно сплошь и рядом используется в обиходе и дает в известном смысле представление о том, что такое энергия; с ним мог бы примириться даже Чарли. Можно ли сделать подобное утверждение относительно энтропии? Есть ли возможность связать это понятие, хотя бы с помощью аналогии, с более знакомыми понятиями?

Вернемся вновь к анализу процессов, происходящих в рассмотренных ранее изолированных системах. Если газу, находящемуся в сосуде с твердой адиабатической оболочкой, представляется возможность свободно расширяться, то его энтропия возрастает. Расширение от данного начального состояния до данного конечного состояния в неизолированной системе может сопровождаться совершением работы над окружающей средой. Поскольку в процессе свободного расширения работа не совершается, казалось бы, можно сказать, что возрастание энтропии сопровождается уменьшением способности системы к совершению работы. Если расширение проводится обратимым образом, так что поршню представляется возможность совершать работу, энтропия газа возрастает точно на ту же величину, что и при свободном расширении. Однако в случае обратимого расширения возрастание энтропии газа компенсируется уменьшением энтропии внешней среды. Иными словами, в этом случае энтропия не возникала — она просто переходила из среды

в систему. Таким образом, возрастание энтропии в процессе свободного расширения газа без совершения им работы соответствует невозместимой потере работы.

В случае теплового взаимодействия между двумя медными блоками, первоначально находившимися при различных температурах, мы также обнаружили возрастание энтропии. В принципе мы могли бы поместить между этими двумя блоками тепловую машину, которая совершала бы работу в процессе выравнивания температур. Таким образом, возрастание энтропии, связанное со свободным выравниванием температур, также приводит к потере работы. Аналогично в процессе выравнивания концентрации растворенной в воде соли также могла бы совершаться работа. Однако при свободной диффузии, сопровождаемой ростом энтропии, изолированная система не совершает никакой работы, так что соответствующий потенциальный запас работы теряется навсегда.

Вообще, во всех системах, в которых внутренняя энергия увеличивается за счет других форм энергии, также имеет место потеря потенциально возможной работы. Механическая энергия падающего шара или вращающегося маховика могла бы в принципе полностью превратиться во внешнюю работу. Однако если внутренняя энергия системы увеличивается (за счет внешней механической энергии), то она может лишь частично переходить в работу. Как уже неоднократно отмечалось, доля внутренней энергии, которую лучшая тепловая машина может перевести в работу, определяется разностью температур между нагревателем и холодильником, причем она всегда меньше единицы. Некоторая часть внутренней энергии, отобранной тепловой машиной от нагревателя при высокой температуре, всегда должна возвращаться холодильнику при более низкой температуре. Таким образом, возрастание энтропии, сопровождающее превращение различных форм энергии во внутреннюю энергию, следует рассматривать как необратимую потерю способности к совершению работы.

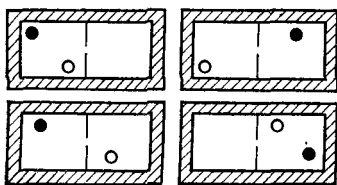


*Чем больше благ прогресс дает,
Тем круче график вверх идет.*

Рассуждая подобным образом, многие приходят к выводу, что энтропию следует рассматривать как меру степени деградации, или диссипации, энергии, в результате чего она частично теряет способность превращаться в работу. Энергия Вселенной остается постоянной, но возможность ее использования уменьшается по мере возрастания энтропии Вселенной. Таким образом, энтропия представляет собой постоянно возрастающую сумму «задолженности» в расходной книге превращений энергии. Энтропия по отношению к энергии играет такую же роль, какую инфляция играет по отношению к валюте — т. е. обесценивает ее. Итак, если энергия является мерой способности системы к совершению работы, то энтропия является мерой того, насколько эта способность «обесценилась» или вообще оказалась утерянной.

ПОРЯДОК И ХАОС

Другой подход к смыслу понятия энтропии основан на рассмотрении микроструктуры реального мира, которой до сих пор мы не интересовались. Несмотря на то что о структуре материи говорилось очень мало, мы знаем, что весь окружающий нас мир построен из атомов и молекул. Напомним, что 1 моль газа содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул. Поместим этот моль газа в сосуд с твердыми адиабатическими стенками; в сосуде имеется перегородка (или диафрагма) с отверстием в ней, разделяющая сосуд на два равных объема. Пусть, например, мы назвали одну молекулу «молекулой a » и, отметив ее красной краской, получили возможность следить за ней. Она будет блуждать по сосуду, многократно сталкиваясь с другими молекулами и со стенками сосуда. Рассматривая движение этой молекулы за длительный промежуток времени, нетрудно убедиться в том, что она может занимать любые положения в сосуде. Однако положение молекулы в любой момент времени определяется чистой случайностью. Число возможных положений одинаково по обе стороны от диафрагмы, поскольку равны соответствующие объемы. Поэтому в среднем можно ожидать, что молекула a будет находиться в левой половине сосуда в течение ровно половины времени. Коротко говоря, вероятность пребывания молекулы в левой части сосуда равна $1/2$.



*Кружит молекул рой летучий,
А хореограф — дивный Случай.*



*Здесь не стоит рисковать,
Ведь нельзя не проиграть!*

Предположим, далее, что мы покрасили вторую молекулу в белый цвет и назвали ее «молекулой b ». Повторяя все предыдущие рассуждения, приходим к выводу, что вероятность нахождения молекулы b в левой части сосуда также равна $1/2$ в любой момент времени. Какова вероятность того, что мы обнаружим обе маркированные молекулы в левой части сосуда? Очевидно, она будет просто равна $(1/2)(1/2) = (1/2)^2 = 1/4$. Это значение показывает, что молекула b будет располагаться в левой части сосуда одновременно с молекулой a лишь половину того времени, которое проводит там молекула a . Можно подойти к проблеме и с другой стороны; заметим, что всего имеются четыре возможных расположения, или конфигурации, двух выделенных молекул, именно $ab|$ — —, $a|b$ — —, $b|a$ — — и — — $|ab$. Каждая из указанных возможностей обладает одинаковой вероятностью, следовательно, вероятность любой из них составляет $1/4$.

Аналогично для трех молекул вероятность их одновременного пребывания в левой части сосуда составляет $(1/2)^3$, а для n молекул она равна $(1/2)^n$. Если n равно всего лишь 20, то вероятность совместного нахождения 20 молекул в левой части сосуда уже меньше одной миллионной. Однако в нашем сосуде содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул; очевидно, что вероятность их одновременного нахождения в левой части сосуда исчезающе мала. Однако, хотя эта вероятность и мала, она все же отлична от нуля. Поэтому нельзя сказать, что все молекулы вообще не могут собраться в левой части сосуда, — просто такое событие в высшей степени маловероятно, и на него не стоит делать ставку, если вы спорите на деньги. С другой стороны, вероятность обнаружить *все* молекулы в сосуде равна единице (если только стенки сосуда исключают возможность утечек). Далее, проделав некоторые простые расчеты, нетрудно убедиться, что независимо от положения диафрагмы вероятность обнаружить все молекулы слева от нее выражается дробью $(V_1/V_2)^N$, где под V_1 понимается часть объема сосуда слева от диафрагмы, а под V_2 — весь объем сосуда.

Используя эти представления, можно дать следующее опи-

сание рассматриваемого процесса. Если мы сначала помещаем все молекулы в левую часть сосуда, а затем убираем диафрагму, позволяя газу расшириться и заполнить весь объем сосуда, то мы по существу переводим газ из состояния с низкой вероятностью в состояние с высокой вероятностью. Обозначив через P_1 начальную вероятность, можно записать $P_1 = (V_1/V_2)^N$; что касается вероятности конечного состояния, то, как уже здесь отмечалось, $P_2 = 1$. Поскольку P_1 , по-видимому, очень малое число, простейший способ вычислить отношение вероятностей P_2/P_1 состоит в вычитании $\ln P_1$ из $\ln P_2$; именно

$$\ln P_1 = \ln (V_1/V_2)^N = N \ln (V_1/V_2), \quad (20)$$

$$\ln P_2 = 0, \quad (21)$$

так что

$$\ln P_2 - \ln P_1 = -N \ln (V_1/V_2) = N \ln (V_2/V_1). \quad (22)$$

Умножая обе части соотношения (22) на R/N , находим

$$(R/N) \ln P_2 - (R/N) \ln P_1 = R \ln (V_2/V_1). \quad (23)$$

Но, согласно выражению (1), величина $R \ln (V_2/V_1)$ представляет собой приращение энтропии при свободном расширении газа от V_1 до V_2 . Замечая, что отношение R/N есть не что иное, как *постоянная Больцмана* k (или универсальная газовая постоянная в расчете на молекулу), можно записать

$$k \ln P_2 - k \ln P_1 = S_2 - S_1, \quad (24)$$

откуда находим

$$S = k \ln P, \quad (25)$$

где P представляет собой *термодинамическую вероятность* состояния, имеющего энтропию S .

Людвиг Больцман первым установил эту связь между энтропией и вероятностью. Формула, ее выражающая, выгравирована на памятнике Больцману на кладбище в Вене (единственное отличие от формулы (25) состоит в том, что термодинамическую вероятность Больцмана обозначал буквой W , а не P). Это соотношение показывает, что энтропия системы в данном состоянии тесно связана с вероятностью пребывания системы в данном состоянии. Возрастание энтропии в результате спонтанного процесса соответствует переходу из состояния с меньшей вероятностью в состояние с более высокой вероятностью.

Проведенный выше простой анализ устанавливает связь между энтропией системы молекул и числом возможных способов, посредством которых молекулы могут распределиться по доступному им объему. Чем больше объем, тем больше число доступных каждой молекуле положений и соответственно число способов, которыми эти молекулы могут быть размещены, следо-

вательно, тем выше энтропия системы молекул. Заметим, что каждая молекула помимо координаты характеризуется также и скоростью, а следовательно, и кинетической энергией $mv^2/2$. Именно кинетическая энергия молекул определяет внутреннюю энергию идеального газа. Очевидно, что чем выше полная внутренняя энергия системы молекул, тем больше различных значений энергии, которой может обладать каждая молекула. Чем больше число возможных значений энергии молекул, тем больше число способов, которыми энергию системы можно распределить между молекулами. Тогда, применяя те же рассуждения, как и в случае измерения объема, можно понять, почему энтропия системы возрастает по мере возрастания ее внутренней энергии.

С изложенными идеями тесно связано представление о том, что энтропия возрастает по мере увеличения степени беспорядка в системе. По-видимому, любая система обнаруживает естественную тенденцию к переходу от порядка к беспорядку, или хаосу. Например, обычно в начале рабочей недели у меня полный порядок на письменном столе. Однако если я не поддерживаю его в течение недели, то к концу ее на столе обычно возникает хаос. В новой колоде карты лежат в определенном порядке, однако после нескольких перетасовок ничто не напоминает первоначальный порядок. Предположим, что на стол высыпана сотня монет одинакового достоинства, причем все они лежат решкой вверх. Смахнем их на пол; при этом весьма маловероятно, чтобы все они выпали вверх только орлом или решкой. (Фактически вероятность этого составляет всего лишь $(1/2)^{100}$, т. е. ничтожно мала.) Вероятность отсутствия порядка в системе всегда выше, чем вероятность порядка в ней.

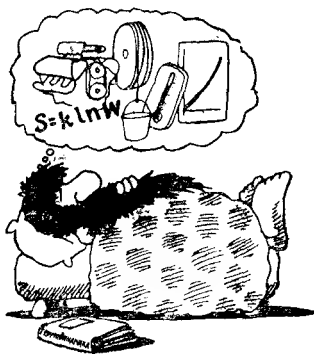
Идея о связи энтропии с беспорядком представляется весьма привлекательной. Рассмотрим, например, таяние льда. Исходя из соотношения $dS = \delta q/T$, мы установили, что энтропия жидкой воды выше энтропии льда при той же температуре. Очевидно, что молекулы, фиксированные в кристалле льда, образуют более упорядоченную систему, чем те же молекулы, случайным образом движущиеся в воде. Обобщая эти представления, мы приходим к выводу, что в идеальном кристалле при температуре 0 К должен существовать полный порядок. В этом состоянии энергия молекул уже не может иметь произвольного значения, поскольку внутренняя энергия всей системы равна нулю¹⁾. Если кристалл идеальный и не имеет дефектов, то расположение молекул также вполне упорядоченно. Поэтому

¹⁾ Это утверждение справедливо лишь с точностью до энергии так называемых *нулевых колебаний*, учитывающих квантовую природу молекул и необходимость выполнения принципа неопределенности; весьма большую роль они играют, например, в квантовых кристаллах. — *Прим. ред.*

описанному идеализированному состоянию с максимальным возможным порядком (или минимальным возможным беспорядком) разумно приписать значение энтропии, равное нулю. Такое отождествление оказывается очень полезным; его иногда называют **третьим началом термодинамики**. Оно дает основу для определения абсолютного значения энтропии любой системы в любом состоянии.

Однако пора остановиться. Восприятие понятия энтропии зависит от вкуса. Не имеет особого значения, представляете ли вы себе возрастание энтропии как потерю возможной работы, обесценение энергии, возрастание вероятности или понижение порядка. Важно то, что по мере возрастания энтропии изолированной системы ее способность к изменениям уменьшается. Когда энтропия системы достигает своего максимального значения, совместимого с ее полной энергией, система находится в состоянии полного термодинамического равновесия. Никакие дальнейшие спонтанные изменения в такой системе невозможны.

Последнее утверждение звучит финальной нотой. Подобно тому как система, получившая последнюю порцию энергии, заканчивает свою эволюцию, так и книга должна закончиться последним словом. (Интересно, что сказал бы по этому поводу Чарли?)



I. МЕХАНИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ— ЕДИНИЦЫ И ИЗМЕРЕНИЕ

Механическими называются такие системы, структура и поведение которых могут быть полностью описаны с помощью массы (m), длины (l) и времени (t). Иногда в качестве четвертой переменной рассматривают силу (f), но если мы принимаем закон движения, связывающий силу, массу и ускорение, то силу можно выразить через массу, длину и время. Существуют три широко распространенные системы единиц измерения этих механических величин: 1) британская государственная система, 2) метрическая система (СГС) и 3) рациональная система (Джорджи, или система МКС), которая теперь принята в качестве международной и называется СИ (SI, System Internationale). Мы опишем каждую из них.

ВРЕМЯ

Астрономия — самая древняя наука, имеющая дело с измерением времени, поэтому естественно, что единица времени, общая для всех систем механических единиц, была основана на характерном астрономическом интервале времени. Так, **секунда** в течение многих лет определялась через период вращения Земли как $1/86\,400$ часть средних солнечных суток. На 11-й Генеральной конференции по мерам и весам в 1960 г. секунда была определена более точно как $1/31\,556\,925,9747$ часть тропического года для 1900 г. В 1967 г. на 13-й Генеральной конференции по мерам и весам было принято определение секунды как «интервала времени, равного $9\,192\,631\,770$ периодам излучения, соответствующего переходу между двумя сверхтонкими уровнями основного состояния атома цезия-133». Это определение сформулировано так, чтобы новая секунда экспериментально не отличалась от «эфemerидной секунды», основанной на длительности тропического года для 1900 г. Таким образом, основная единица времени теперь определяется как большое число очень малых интервалов, а не как очень малая часть большого интервала.

ДЛИНА

Метрическая система (система СГС). Эту систему предпочитают использовать ученые даже в англоязычных странах. Название СГС образовано из первых букв основных единиц системы: сантиметр — грамм — секунда. Единицей длины является **сантиметр**, определенный как $1/100$ часть **метра**. Первоначально в качестве метра была принята $1/10^7$ часть четверти земного меридиана. На основании результатов геодезических измерений длины дуги от Дюнкерка во Франции до Монтжуича близ Барселоны в Испании был изготовлен платиновый стержень, длина которого предполагалась равной одной десятиллионной части четверти меридиана. Этот стержень служил эталоном метра в течение почти всего XIX в. После образования в 1875 г. Международного бюро мер и весов метр был определен заново как расстояние между двумя метками на платиново-иридиевом стержне заданного поперечного сечения, который хранится в Международном бюро в Севре близ Парижа. Четверть земного меридиана фактически равна $1,00021 \cdot 10^7$ таких метров. Международная конференция 1960 г. приняла новое официальное определение метра, согласно которому метр равен $1\,650\,763,73$ длины волны оранжево-красной линии криптона. Измерение длины волны света с помощью интерферометра — довольно сложная процедура, но новое определение метра позволяет воспроизводить основной эталон длины в любой лаборатории, без необходимости поездок в Париж¹⁾.

Система СИ (или МКС). Основными единицами этой, также десятичной, системы являются метр, килограмм и секунда; фактически СИ не отличается от системы СГС. Числовые значения отличаются только положением запятой в десятичных дробях. Преимущество СИ состоит в том, что производные единицы работы и силы более удобны для практических расчетов и проще связаны с электрическими и магнитными единицами. Основные эталоны механических единиц те же, что и в системе СГС. Так, единицей длины в СИ является метр, определенный выше.

Британская государственная система. Инженеры в англоязычных странах в течение долгого времени применяли британскую систему единиц. Она и сейчас еще используется для практических расчетов в большинстве отраслей промышленности в Сое-

¹⁾ И все же без Парижа не обошлось: не так давно (в октябре 1983 г.) собравшаяся там Генеральная конференция по мерам и весам приняла новое определение метра. В соответствии с ним метр определяется как длина пути, проходимого светом в вакууме за временной интервал, равный $1/299\,792\,458$ с. Имеются рекомендации по внедрению нового эталона метра и его воспроизведению с помощью лазера. — *Прим. ред.*

диненных Штатах и многих других странах, которые входили в состав Британской империи. Рано или поздно она будет вытеснена метрической системой (СИ), которая употребляется в большинстве остальных стран мира. Британская система обладает большим недостатком: она не десятичная, что усложняет вычисления и увеличивает вероятность ошибок. Тем не менее она встречается довольно часто, и читателю полезно с ней познакомиться.

Единицей длины является фут, который делится на 12 дюймов. Долгое время фут определялся как одна треть расстояния между двумя штрихами, выгравированными на золотых штифтах, вделанных в специальный бронзовый стержень, который был отлит в 1845 г. и назывался «стандартным ярдом №1». Международная конференция 1960 г. официально установила, что 1 дюйм равен 2,54 см, а 1 фут равен 12 таким дюймам.

МАССА

Метрическая система (СГС). Единица массы — грамм — определяется как $1/1000$ массы платиново-иридиевого цилиндра (с длиной, равной диаметру), хранящегося в Международном бюро в Севре. Предполагалось, что масса этого цилиндра равна массе 1000 см^3 воды при 4°C — температуре, при которой плотность воды максимальна. Однако последующие более точные измерения показали, что объем чистой воды, масса которой равна массе этого эталонного цилиндра, т. е. одному килограмму по определению, составляет $1,000028 \text{ см}^3$. Поэтому производной единицей объема является литр (л); первоначально определенный как объем, занимаемый 1 кг чистой воды при 4°C . Большинство химических мензурок калибруется в миллилитрах (мл), а не в кубических сантиметрах. Один миллилитр равен $1,000028 \text{ см}^3$ — такое различие трудно заметить в обычной титриметрии. После 1964 г. рекомендуется определять литр как $0,001 \text{ м}^3$; таким образом, различие между миллилитром и кубическим сантиметром устранено по определению.

Система СИ (МКС). Как и в системе СГС, эталоном массы является килограмм¹⁾. Отличие от системы СГС состоит в том, что *единицей массы* также является килограмм, а не грамм, как в системе СГС.

¹⁾ Из всех семи основных единиц системы СИ (в том числе трех механических — длины, времени, массы) только килограмм все еще определяется конкретным физическим объектом — эталоном. В настоящее время обсуждается возможность дать новое определение килограмма, например через работу, совершенную единицей электрического тока — ампером, или через атомную массу кремния (число атомов в единице объема поддается точному определению с помощью методов рентгеновской интерферометрии). — *Прим. ред*

Британская система (fps). Практической единицей массы является **фунт** (round, сокращенно lbm), определенный как масса цилиндра из чистой платины высотой около 1,35 дюйма и диаметром 1,15 дюйма, который хранится в Лондоне. Фунт делится на 16 унций, 256 драхм и 7000 гранов. 14 фунтов составляют 1 стоун. (8 стоунов равны 1 английскому центнеру (hundred-weight — 50,8023 кг), т. е. 112 фунтам!) **Рациональная** единица массы в британской системе равна 32,174 фунта и называется **слаг** (slug). Причина различия между практической и рациональной единицами массы выяснится при обсуждении силы. Пока заметим, что 1 фунт равен 453,5924277 г, т. е. приблизительно 454 г.

СИЛА

Мы отметили, что сила иногда рассматривается как четвертая независимая величина, используемая при описании механических систем наряду с массой, длиной и временем. Но мы также утверждали, что силу можно выразить через массу, длину и время, используя закон движения Ньютона. Теперь мы обоснуем это утверждение. Сначала определим понятия *скорости* и *ускорения*. **Скорость** представляет собой отношение расстояния, пройденного телом, к затраченному на это времени. Поэтому скорость имеет размерность Расстояние/Время, т. е. l/t , и измеряется в соответствующих единицах, например в футах в секунду, милях в час, сантиметрах в секунду и т. д. **Ускорение** представляет собой скорость изменения скорости со временем. Оно равно отношению изменения скорости к промежутку времени, в течение которого происходит изменение. Следовательно, размерность ускорения равна

$$\text{Скорость/Время} = \text{Расстояние/Время}^2,$$

т. е. l/t^2 , например метр в секунду за секунду, или метр на секунду в квадрате. Заметим, что как скорость, так и ускорение выражаются только через длину и время.

Второй закон динамики Ньютона можно записать в виде

$$f = ma.$$

Согласно этой записи, размерность силы определяется произведением массы на ускорение. Но, как мы видели, ускорение a имеет размерность l/t^2 . Поэтому можно записать

$$f = ma = ml/t^2.$$

Другими словами, сила выражается только через массу, длину и время. Теперь рассмотрим единицы измерения силы в трех системах.

Метрическая система (СГС). Единицей силы является **дина**. Сила в 1 дин, действующая на массу в 1 грамм, сообщает ей ускорение 1 сантиметр в секунду за секунду. Вблизи поверхности Земли среднее ускорение падающего тела составляет около 980 см/с^2 . Поэтому сила, создаваемая полем тяжести Земли и действующая на массу 1 г, равна 980 дин. Заметим, что сила тяжести уменьшается с увеличением расстояния от поверхности. Более того, многие в наш космический век хорошо знают, что космонавты часто оказываются в положении, когда гравитационное поле Земли целиком компенсируется или центробежной силой инерции, обусловленной орбитальной скоростью, или направленной в противоположную сторону силой притяжения Луны. В условиях невесомости на массивное тело не действует никакая результирующая сила, и оно будет плавать, оставаясь в покое относительно сопутствующей (движущейся неинерциальной) системы отсчета, связанной, например, с полом космического корабля. Важно ясно понимать, что тело в таких условиях теряет свой *вес*, но не *массу*¹⁾. Заметим, что вес тела в обычных условиях зависит от того, в какой точке Земли оно находится, а **масса** тела не зависит от его положения. Поскольку притяжение Земли в разных точках поверхности отличается весьма незначительно, **вес** тела почти всегда используется в качестве меры его массы. В результате термины «вес» и «масса» часто используются как равнозначные, что приводит к большой путанице²⁾. Например, часто используют грамм как единицу силы³⁾ — под этим понимают силу, которая действует на массу 1 г в поле тяжести Земли, т. е. вес массы 1 г, равный 980 дин.

Система СИ (МКС). Единицей силы является **ньютон (Н)**. 1 ньютон, действующий на массу 1 кг, сообщает ей ускорение 1 метр в секунду за секунду. Как мы говорили, сила тяжести вблизи земной поверхности создает ускорение 980 см/с^2 , или $9,8 \text{ м/с}^2$. Поэтому сила тяжести, действующая на массу 1 кг вблизи поверхности Земли, равна 9,8 ньютон. Один ньютон равен 10^5 дин.

¹⁾ Напомним, что вес тела определяется реакцией опоры, которая только в случае неподвижного тела равна силе тяжести. Если же, например, тело свободно падает, что по существу имеет место в орбитальном полете космического корабля, то «вес» отсутствует — *Прим. перев.*

²⁾ В русском языке слово «вес» иногда используется вместо термина «масса», но не наоборот. Это связано еще и с тем, что слово *вес* — русского происхождения и образует много производных, например взвешивать, весы, весовой и т. д. Заменить их словами, однокоренными слову «масса», невозможно. — *Прим. перев.*

³⁾ До 1963 г. в СССР наряду с системами СГС и МКС использовалась техническая система единиц МКГСС, в которой единицей силы являлся килограмм-сила (сокращению кгс в отличие от кг для килограмма массы). — *Прим. перев.*

Британская система. Единицей силы является **фунт!** Восклицательный знак подчеркивает неудачное использование одного и того же слова для массы и для силы. Для уменьшения путаницы используется обозначение lbf для «фунта-силы» и lbt для «фунта массы». При обсуждении единиц массы мы говорили, что эталонный платиновый цилиндр в Лондоне является *практической* единицей массы. *Рациональная* единица массы определяется как масса, которая под действием единицы силы получает ускорение, равное единице длины в единицу времени за единицу времени, т. е. в Британской системе единиц ускорение, равное 1 фут/с^2 . Единица силы оказалась по определению равной силе тяжести, действующей на хранящийся в Лондоне платиновый эталон практического фунта массы. Однако если бы платиновый эталон падал свободно в поле тяжести Земли, то он имел бы ускорение $32,174 \text{ фут/с}^2$. Следовательно, сила тяжести Земли, действующая на этот эталон, достаточна для того, чтобы сообщить ускорение 1 фут/с^2 телу с массой, в $32,174$ раза большей. Таким образом, рациональная единица массы равна $32,174$ фунта (lbt); называется она **слаг** (slug). 1 слаг массы под действием 1 фунта-силы (lbf) испытывает ускорение 1 фут/с^2 . Сила, под действием которой 1 фунт массы испытывает ускорение 1 фут/с^2 , равна $1/32,174$ фунт-силы и называется **паундаль**. Запутано, не правда ли?

ПРОИЗВОДНЫЕ ЕДИНИЦЫ

Существует огромное число способов, которыми можно комбинировать основные механические единицы массы m , длины l и времени t , образуя их отношения, произведения и степени. Некоторые из таких комбинаций оказываются очень полезными и встречаются так часто, что им дали специальные названия. Примером может служить сила, обсуждавшаяся в предыдущем разделе. Ее можно представить в виде произведения массы на ускорение, которое в свою очередь выражается отношением длины к квадрату времени. Таким образом, сила имеет размерность ml/t^2 . Аналогично, площадь имеет размерность l^2 , объем — l^3 , плотность — m/l^3 , так как она равна массе единицы объема, а скорость имеет размерность l/t . Из многочисленных величин, единицы измерения которых являются производными, мы остановимся на двух, поскольку они играют важную роль в нашем изложении, а именно на работе и давлении.

Работа. Механическая работа определяется как произведение силы на расстояние. Следовательно, она имеет размерность ml^2/t^2 . В системе СГС единица работы называется эрг. 1 эрг равен количеству работы, совершенной силой 1 дин на пути 1 см

В СИ единицей работы является **джоуль** (Дж). Он равен 1 ньютон-метр, или 10^7 эрг. Поскольку 1 эрг — очень малая величина работы, джоуль часто используется как единица работы и в системе СГС. Британская единица работы называется фунт-сила-фут. Как ясно из названия, он равен количеству работы, совершенной силой в 1 фунт на пути в 1 фут.

Скорость совершения работы называется **мощностью**. Она равна величине работы, деленной на время, за которое выполнена работа, поэтому размерность мощности ml^2/t^3 . Единицей мощности в СИ является ватт (Вт), названный по имени шотландца Джеймса Уатта, который нашел способ экономии топлива, добавив отдельный конденсатор в паровую машину Ньюкомена. Ватт равен одному джоулю в секунду; это сравнительно небольшая мощность. Для определения мощности устройств, производящих и потребляющих энергию, чаще используются киловатты (кВт). В Британской системе единицей мощности является **лошадиная сила** (английская), равная 550 фунт-сила-фут в секунду, или 0,7457 кВт. Довольно часто количество работы указывают в виде произведения мощности на время, например в киловатт-часах. Нам такой способ представляется нецелесообразным, ведь мощность — это не что иное, как работа, деленная на время. Зачем делить работу на время, а затем снова умножать на время, чтобы получить работу? Точно так же можно сделать еще один шаг и выражать мощность в киловатт-часах в 1 час!

Давление. Мы очень часто используем эту величину. Она равна силе, деленной на площадь, т. е. отношению силы к площади, на которую она действует. Мой вес около 72 кгс. Площадь соприкосновения моих ступеней с полом составляет около 366 см² (у меня плоскостопие, поэтому она довольно велика). Таким образом, давление, которое я оказываю (когда стою) на часть пола, соприкасающуюся с моими ступнями, составляет $72/366 \approx 0,2$ кгс/см².

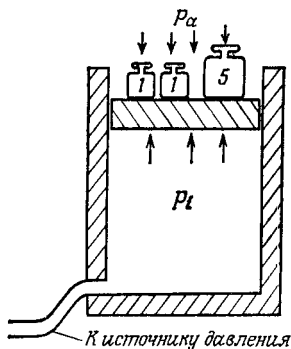
Рассмотрим другой пример. Звукосниматель на моем проигрывателе имеет противовес, так что он оказывает такое же давление на иглу, как масса 2 г. Конец иглы имеет диаметр около 0,001 дюйма (0,00254 см). Если считать, что конец иглы круглый и плоский, то площадь ее соприкосновения с пластинкой равна $\pi d^2/4$, т. е. около $5 \cdot 10^{-6} \pi$ см². Так как 1 г создает силу давления 980 дин, давление иглы на пластинку равно $3,9 \times 10^3$ дин/см². Не удивительно, что конец иглы должен быть алмазным, иначе он будет очень быстро снашиваться.

1 дин/см² — очень малая величина. Поэтому давление часто выражается в барах. 1 бар равен 10^6 дин/см², или 10^5 Н/м², что очень близко к стандартной атмосфере, равной $1,01325 \cdot 10^5$ Н/м².

В СИ единицей давления является **паскаль (Па)**, равный 1 Н/м^2 ; она названа в честь французского физика Блеза Паскаля. Он впервые осуществил на практике идею барометра, предложенную Декартом и Торричелли.

Существует ряд других единиц давления, основанных на свойствах **гидростатического давления** и способах его измерения. Характерное свойство гидростатического давления состоит в том, что оно *изотропно*, т. е. имеет одинаковую величину во всех направлениях. Это значит, что на любую поверхность, расположенную внутри жидкости, действует одна и та же сила давления независимо от ориентации поверхности. Например, на каждый квадратный сантиметр поверхности подводной лодки в погруженном состоянии действует почти одна и та же сила, будь эта поверхность вертикальной или горизонтальной, плоской или искривленной. (Мы говорим «почти», потому что давление морской воды зависит от глубины, а дно лодки находится на несколько большей глубине, чем ее верхняя часть.)

Рассмотрим способы измерения гидростатического давления. Представим себе поршень в цилиндре (рис. 1.1). Пусть цилиндр наполнен газом и сообщается с сосудом, заполненным жидкостью, давление которой нужно измерить. Сила, приложенная к поршню и направленная вверх, равна давлению газа, умноженному на площадь поршня. Сила, действующая со стороны поршня на газ и направленная вниз, равна суммарному весу поршня и находящихся на нем добавочных грузов; к этому следует добавить также давление газа вне цилиндра, умноженное на площадь поршня. (Заметим, что в расчет входит именно горизонтальная *проекция* площади. Наличие грузов или каких-либо нерегулярностей поверхности не изменяет результата.) Если поршень движется без трения, он будет подниматься вверх до тех пор, пока мы с помощью грузов точно не уравновесим направ-



$$P_j = P_g + \frac{\text{Вес поршня и груза}}{\text{Площадь поршня}}$$

Рис. 1.1. Поршневой манометр.

ленные вверх и вниз силы. Тогда поршень будет стоять неподвижно и мы можем написать

$$p_i \cdot \text{Площадь поршня} = p_a \cdot \text{Площадь поршня} + \text{Полный вес}, \quad (1)$$

где p_i — давление газа внутри цилиндра, p_a — давление окружающей атмосферы. Разделив обе части равенства (1) на площадь поршня, получим

$$p_i - p_a = \frac{\text{Полный вес}}{\text{Площадь поршня}}. \quad (2)$$

Заметьте, что размерность здесь правильная — сила/площадь. Заметьте также, что измеряется *разность* $p_i - p_a$. Если мы хотим получить абсолютное значение p_i , необходимо знать p_a . Большинство манометров измеряет разность между двумя давлениями. В некоторых случаях давление p_a уменьшают до нуля, например поместив цилиндр в камеру с высоким вакуумом; тогда величиной p_a можно пренебречь. Но и в этом случае прибор устроен так, что он фактически реагирует на разность двух давлений, одно из которых пренебрежимо мало. Разность $p_i - p_a$ в левой части равенства (2) иногда называют *избыточным* (манометрическим) давлением. Так, если полный вес равен 100 Н, а площадь поршня $10 \text{ см}^2 = 10^{-3} \text{ м}^2$, то давление $p_i - p_a$ равно 10^5 Па . Если давление p_a равно стандартной атмосфере, $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$, то абсолютное значение давления p_i равно $2,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Описанное устройство с поршнем, цилиндром и грузами практически используется для измерения давления и называется поршневым манометром. Поскольку трудно добиться того, чтобы при малом зазоре между поршнем и стенкой цилиндра трение было незначительным, такие манометры используются только для измерения сравнительно высоких давлений, когда сила, необходимая для преодоления трения, мала по сравнению с полной силой давления газа на поршень. Модификация такого способа состоит в уравнивании силы давления на поршень с помощью откалиброванной пружины. Устройство такого рода составляет основу манометров — «карандашей», которые используются водителями для измерения давления в шинах.

Трудность хорошей подгонки движущегося поршня к стенке цилиндра можно обойти, заменив цилиндр и поршень цилиндрическим сильфоном с гофрированными стенками из тонкого металла, которые могут смещаться в аксиальном направлении. Сила давления, стремящаяся растянуть «гармошку», может быть уравновешена грузами или пружиной. В другой модификации движущейся частью является тонкая гофрированная диафрагма. Всем известный *барометр-анероид* (анероид — греческое слово, буквально означающее «безводный») содержит такую диафрагму

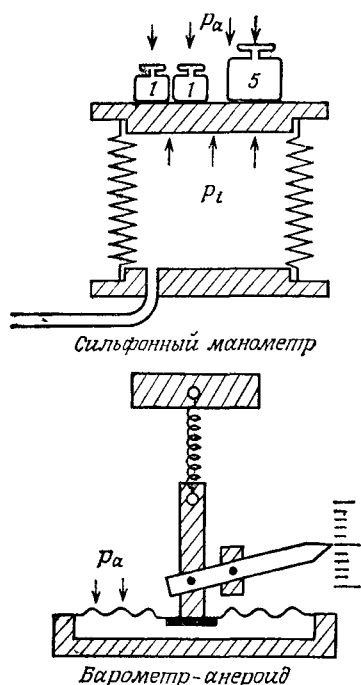


Рис. 1.2. Варианты поршневого манометра.

плотно закрывающую неглубокую полость, из которой откачан воздух. Атмосферное давление, действующее на диафрагму, уравнивается пружиной, как показано на рис. 1.2. При изменении атмосферного давления движение диафрагмы усиливается рычажным механизмом, который передвигает стрелку по градуированной шкале.

До сих пор самым распространенным прибором для измерения давления, не содержащим движущихся поверхностей, является **трубка Бурдона**, названная по имени ее изобретателя, француза Эжена Бурдона. Это металлическая трубка, согнутая в виде дуги эллипса, как показано на рис. 1.3. Когда внутреннее давление увеличивается по отношению к внешнему, трубка распрямляется (на этом же принципе основано действие детской игрушки, представляющей собой свернутую бумажную трубку, соединенную с мундштуком). Движение конца трубки при ее распрямлении передается с помощью рычагов и шестерен на стрелку, перемещающуюся вдоль шкалы прибора. Толщина стенки трубки определяет ее гибкость и, следовательно, чувствительность манометра. Еще раз напомним, что эти манометры регистрирует разность между давлением внутри чувствительного элемента и давлением окружающей атмосферы. Иными словами,

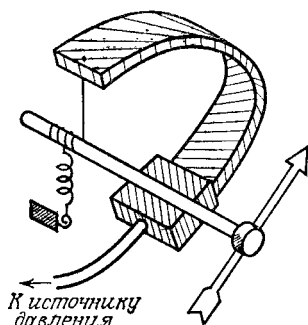


Рис. I. 3. Трубка Бурдона.

они показывают *избыточное* давление, т. е. $p_i - p_a$ в равенстве (2).

Мы закончим этот раздел описанием прибора, который, без сомнения, использовался для измерения давления раньше всех других. Речь пойдет о *жидкостном манометре*, который, несмотря на свой возраст, и сейчас применяется столь широко, что принцип его действия должен быть известен каждому. Название «манометр» происходит от греческого слова *manos*, что означает «газ» или «пар», и применяется, вообще говоря, к любому прибору, измеряющему давление газов или паров. Обычно этот термин относится к приборам, содержащим трубку с жидкостью, принцип устройства которых описан ниже.

Предположим, что в трубку с плоским дном налита некоторая жидкость (рис. I. 4). Полный вес столба жидкости уравновешивается силой реакции поверхности дна трубки. Величина этой силы численно равна произведению массы жидкости на ускорение свободного падения, т. е. равна $\rho h A g$, где ρ — плотность жидкости, h — высота столба, A — площадь сечения и g — ускорение свободного падения. Давление на дно равно полной силе, деленной на площадь дна, т. е. $\rho h A g / A = \rho h g = p$. Заметим, что давление не зависит от площади сечения столба. Поскольку ускорение g приблизительно одинаково всюду на

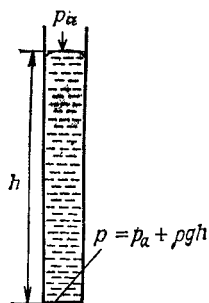


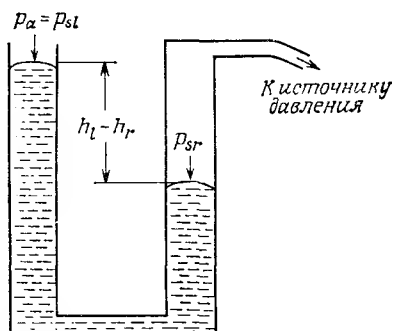
Рис. I. 4 Гидростатическим давлением называется давление любой жидкости, а не только воды.

поверхности Земли, высота столба жидкости (с данным значением ρ) непосредственно связана с его давлением. Поэтому давление часто указывается в дюймах, сантиметрах, футах или миллиметрах водяного (H_2O) или ртутного (Hg) столба — эти два вещества чаще всего используются в качестве манометрической жидкости.

Давление в 1 мм рт. ст. (ртутного столба) называют иногда **торр** в честь итальянского физика Торричелли (современника Галилея), которому наряду с французским естествоиспытателем Декартом обычно приписывается идея барометра. Фактически воплотил эту идею Паскаль. 1 мм рт. ст. равен 1333,22 Па. 1 м вод. ст. (водяного столба) равен 9806,65 Па, или 73,556 мм рт. ст. Заметим, что точное значение плотности жидкости зависит от ее температуры; при прецизионных измерениях необходимо учитывать это обстоятельство.

Мы рассматривали силу давления, создаваемую гравитационным притяжением массы столба жидкости, но не учитывали при этом силу, обусловленную давлением атмосферного воздуха на поверхность жидкости на верхнем конце столба. Полное давление на поверхность дна трубки равно сумме указанных давлений. Кроме того, в силу изотропности давления жидкости (давление во всех направлениях одинаково) давление на стенку трубки на уровне дна будет таким же, как и давление на дно. (В любой плоскости, которая пересекает столб жидкости, гидростатическое давление во всех направлениях одинаково и равно весу столба жидкости над этой плоскостью плюс давление, оказываемое каким-либо газом, граничащим с верхней поверхностью столба жидкости.)

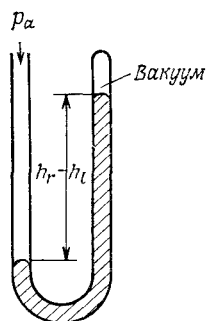
Пусть теперь имеется другая вертикальная трубка, содержащая столб жидкости той же плотности и той же высоты. Соединим два столба жидкости на уровне дна трубок, как показано на рис. 1.5, чтобы жидкость могла перетекать из одной трубки в



$$p_{sl} - p_{sr} = \rho g(h_l - h_r)$$

Рис. 1.5. Простой жидкостный манометр: измеряется разность уровней

Рис. 1.6. Помощник метеорологов. Одна атмосфера — это давление, при котором разность уровней $h_r - h_l$ в ртутном барометре равна 760 мм.



другую при любом изменении разности давлений. Если обе трубки открыты и находятся в одной и той же окружающей атмосфере, то высота столбов жидкости будет одинаковой. Теперь соединим верхнюю часть правой трубки с сосудом, содержащим газ при давлении, которое несколько больше атмосферного давления над поверхностью жидкости в другой трубке. Тогда давление на уровне дна правой трубки станет выше, чем давление у дна в левой трубке, и жидкость будет перетекать через соединительную трубку, пока давления не станут одинаковыми. Как уже отмечалось, давление на дне каждой из трубок равно весу столба жидкости плюс давление газа, находящегося над верхней поверхностью.

Поэтому, когда давление у дна одинаково, можно написать

$$p_{sr} + \rho g h_r = p_{sl} + \rho g h_l, \quad (3)$$

где индекс s означает поверхность (верхнюю) столба жидкости, r — правую трубку, l — левую трубку. Как и раньше, ρ — плотность жидкости, g — ускорение свободного падения и h — вес столба. Преобразуя (3), получим

$$p_{sr} - p_{sl} = \rho g (h_l - h_r). \quad (4)$$

Итак, разность высот двух вертикальных столбов жидкости в трубках, соединенных на уровне их дна, измеряет величину разности давлений, действующих на верхние поверхности столбов. Как и другие приборы для измерения давления, жидкостные манометры реагируют на разность двух давлений. Если одна трубка манометра открыта в атмосферу, то разность уровней жидкостей измеряет избыточное давление.

Можно соединить одну трубку манометра с хорошим вакуумным насосом и понизить до минимальной величины давление газа, которое будет при этом определяться давлением паров манометрической жидкости. (Более низкое давление, чем давление паров, получить невозможно, так как при откачке жидкость

продолжает испаряться и откачанный насосом пар заменяется новым.) Если другую трубку открыть в атмосферу, то разность уровней жидкости будет равна абсолютному значению атмосферного давления (за вычетом давления паров). Такое устройство называется **барометром**. В реальных барометрах вакуумированная трубка запаена, как показано на рис. 1.6, так что насос не требуется. В барометрах чаще всего используется ртуть, поскольку она имеет высокую плотность и низкое давление паров (10^{-3} мм рт. ст.), которым можно пренебречь. Стандартное значение атмосферного давления на уровне моря соответствует высоте ртутного столба, равной точно 760 мм. (Высота водяного столба, который может удерживаться атмосферным давлением, равна 10,332 м.)

II. ПУТЕВОДИТЕЛЬ ПО СТРАНЕ ЛОГАРИФМОВ

ЧТО ТАКОЕ ЛОГАРИФМЫ!

Любое число всегда можно представить как другое число, возведенное в некоторую степень. Если y означает произвольное число, то можно записать

$$y = a^x, \quad (1)$$

где x — *показатель степени*, в которую нужно возвести число a , чтобы получить число y . На языке *логарифмов* x называется «логарифмом y по основанию a », что записывается следующим образом:

$$\log_a y = x. \quad (2)$$

Если выбрать в качестве основания число 2 ($a = 2$) и положить $y = 4$, то запись (1) принимает вид

$$4 = 2^2,$$

или в логарифмической форме

$$\log_2 4 = 2.$$

Подобным образом, при $y = 8$ имеем $x = 3$, т. е. $\log_2 8 = 3$. Если y лежит между 4 и 8, то x лежит между 2 и 3; например, при $y = 6$ имеем $x = 2,59$. Заметим, что если $y = 2$, то $x = 1$. Для любого значения y мы называем x «логарифмом y по основанию 2». Таким образом, логарифм 6 по основанию 2 равен 2,59.

Чаще в качестве основания используется не 2, а число 10. В этом случае

$$y = 10^x. \quad (3)$$

При $y = 100$ значение x равно 2, т. е. логарифм 100 по основанию 10 равен 2. Логарифм 1000 по основанию 10 равен 3. В обычных обозначениях эти утверждения записываются так:

$$\begin{aligned} \lg 100 &= \log_{10} 100 = 2, \\ \lg 1000 &= \log_{10} 1000 = 3. \end{aligned} \quad (4)$$

Логарифмы по основанию 10 используются очень широко; они называются *десятичными* логарифмами и обозначаются $\lg$ без указания основания. Итак, *логарифм* любого числа есть просто показатель степени, в которую нужно возвести основание, обычно 10, чтобы получить данное число.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛОГАРИФМОВ

Логарифмы используются для упрощения вычислений. Их применение позволяет заменить умножение сложением, а деление вычитанием. Это связано с тем, что логарифмы являются показателями степени. Пусть мы хотим умножить 8 на 4. Используя показательную форму с основанием 2, можно написать

$$8 \cdot 4 = 2^3 \cdot 2^2 = 2^{3+2} = 2^5 = 32. \quad (5)$$

Иначе говоря, при умножении чисел, представленных в показательной форме, показатели складываются.

Действия, представленные в выражении (5), можно записать в логарифмической форме следующим образом:

$$\begin{aligned} \log_2 8 &= 3, \quad \log_2 4 = 2, \\ \log_2 (8 \cdot 4) &= \log_2 8 + \log_2 4 = 5 = \log_2 32. \end{aligned}$$

Таким образом, чтобы умножить два числа, нужно сложить логарифмы. Результат сложения равен логарифму произведения. Конечно, чтобы использовать преимущество такого упрощения, необходимо иметь способ определения логарифма числа и самого числа по значению его логарифма. Если у нас есть таблица логарифмов по основанию 2, то вычисления, представленные в (6), можно выполнить следующим образом: найти по таблице логарифм 8 (равный 3) и логарифм 4 (равный 2), сложить их и получить 5, а затем, посмотрев в таблицу, определить, логарифмом какого числа является 5 (оно равно 32). В общем случае, чтобы выполнить любое умножение, мы просто находим в таблице логарифм каждого сомножителя и все их складываем. Сумма равна логарифму произведения. В таблице мы находим число, логарифмом которого является полученная сумма. Это число и представляет собой искомое произведение.

Деление сводится к вычитанию. Например, разделим 1000 на 100. Если использовать десятичные логарифмы, то логарифм 1000 равен 3, а логарифм 100 равен 2. В показательной форме запишем

$$1000/100 = 10^3/10^2 = 10^{(3-2)} = 10^1 = 10. \quad (7)$$

На языке логарифмов это выглядит так:

$$\lg (1000/100) = \lg 1000 - \lg 100 = 3 - 2 = 1 = \lg 10. \quad (8)$$

Вообще говоря, чтобы разделить одно число на другое, нужно вычесть логарифм делителя из логарифма делимого. Разность есть логарифм частного. Таким образом, логарифм любой дроби равен логарифму числителя минус логарифм знаменателя. С помощью этого правила деления можно показать, что логарифм единицы равен нулю, т. е. что любое число, возведенное в нулевую степень, равно единице. Разделим число 1000 само на себя:

$$\lg(1000/1000) = \lg 1000 - \lg 1000 = \lg 1 = 3 - 3 = 0. \quad (9)$$

Тот же результат мы получим при любом другом основании.

В действия с логарифмами легко включить операции возведения в степень и извлечения корня. Рассмотрим возведение числа 10 в пятую степень. В экспоненциальной форме

$$10^5 = 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 = 10^{(1+1+1+1+1)} = 10^{(5 \cdot 1)}. \quad (10)$$

В логарифмической форме эта операция имеет вид

$$\lg 10^5 = \lg(10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10), \quad (11)$$

$$\lg 10^5 = \lg 10 + \lg 10 + \lg 10 + \lg 10 + \lg 10 = 5 \lg 10.$$

ким образом, логарифм некоторого числа, возведенного в степень, равен просто этой степени, умноженной на логарифм дано числа, или в общем виде

$$\log y^n = n \log y. \quad (12)$$

Извлечение корня равносильно возведению в дробную степень, поэтому

$$10 = 100^{1/2} = (10^2)^{1/2} = 10^{(2 \times 1/2)} = 10^1 = 10. \quad (13)$$

В логарифмической форме

$$\lg(100)^{1/2} = \lg(10^2)^{1/2} = \frac{1}{2} \lg(10^2) = \frac{1}{2} \cdot 2 = 1. \quad (14)$$

В общем случае можно записать

$$\log y^{1/n} = (1/n) \log y, \quad (15)$$

что справедливо при любом основании.

Итак, вычисления с помощью логарифмов основаны на следующих тождествах:

$$\log m + \log n = \log(m \cdot n), \quad (16)$$

$$\log m - \log n = \log(m/n), \quad (17)$$

$$\log m^r = r \log m. \quad (18)$$

Конечно, приведенные примеры не убеждают нас в том, что применение логарифмов приносит пользу в любом частном случае. Чтобы умножить 7 на 5, вряд ли вы будете складывать

логарифмы 7 и 5 и искать в таблице, логарифмом какого числа является полученная сумма. Но в более сложных вычислениях логарифмы могут оказаться очень полезными. Рассмотрим следующий пример:

$$\frac{459 \cdot 764 \cdot 346}{223 \cdot 65 \cdot 127}.$$

Чтобы выполнить эти умножения и деления обычным путем, требуется довольно много времени. Используя логарифмы, мы должны просто сложить логарифмы множителей в числителе, вычесть сумму логарифмов чисел, стоящих в знаменателе, и найти логарифм результата. Конечно, для нахождения логарифмов необходима таблица, и точность результата зависит от точности этой таблицы, т. е. от числа значащих цифр, с помощью которого выражены логарифмы. Используя четырехзначную таблицу логарифмов, приведенную на стр. 308—310, можно получить результат только с тремя значащими цифрами. Приведем несколько примеров, чтобы приобрести практический навык в использовании таблиц. Сначала сделаем несколько предварительных замечаний.

Таблица содержит логарифмы по основанию 10. Логарифм любого числа в такой десятичной системе, т. е. степень, в которую нужно возвести число 10, чтобы получить данное число, вообще говоря, представляет собой десятичную дробь (нецелое число). Например, логарифм 10 равен 1,0000, логарифм 100 равен 2,0000. Любое число между 10 и 100 имеет логарифм между 1,0000 и 2,0000. Точно так же логарифм любого числа между 100 и 1000 заключен между 2,0000 и 3,0000. Рассмотрим число 546. Ясно, что

$$\lg 546 = 2, \text{ xxxx.}$$

Аналогично

$$\lg 54,6 = 1, \text{ xxxx.}$$

Заметим также, что

$$\begin{aligned} \lg 546 - \lg 54,6 &= \lg (546/54,6) = \lg 10 = 1,0000 = \\ &= 2, \text{ xxxx} - 1, \text{ xxxx} = 1,0000. \end{aligned} \quad (2)$$

Это возможно только в том случае, если дробная часть xxxx одна и та же в обоих случаях. Иначе говоря, часть логарифма (десятичного) справа от десятичной запятой одинакова для любого числа, равного числу 546, умноженному на любую степень десяти. Эта дробная часть логарифма xxxx называется **мантиссой**. Целая часть логарифма (слева от десятичной запятой) определяет положение запятой в числе и называется **характеристикой** логарифма.

В таблице логарифмов указываются мантиссы, т. е. числа, стоящие справа от запятой. Если вы посмотрите таблицу на стр. 309, то найдете логарифмы всех трехзначных чисел, начинающихся с 54. Первый столбец соответствует 540, пятый — 544 и т. д. Нас интересует число 546. Его мантисса (в седьмом столбце) равна 7372. Таким образом,

$$\begin{aligned} \lg 546 &= 2,7372, \\ \lg 54,6 &= 1,7372, \\ \lg 5,46 &= 0,7372, \\ \lg 5\,460\,000 &= 6,7372. \end{aligned} \quad (22)$$

му же равен логарифм 0,546? Можно записать

$$0,546 = 5,46/10, \quad (23)$$

к что

$$\lg 0,546 = \lg 5,46 - \lg 10 = \quad (24)$$

$$= 0,7372 - 1,0000 = -0,2628. \quad (25)$$

Часто вместо выполнения вычитания записывают

$$\lg 0,546 = \bar{1},7372, \quad (26)$$

где знак минус над характеристикой указывает, что она отрицательна. Мантисса всегда считается положительной, если только перед всем логарифмом не стоит знак минус, как в соотношении (25).

Теперь вычислим в качестве примера $(345 \cdot 567)/891$. С помощью логарифмов запишем

$$\lg (345 \cdot 567)/891 = \lg 345 + \lg 567 - \lg 891. \quad (27)$$

Характеристики всех чисел равны 2, а мантиссы берем из таблицы:

$$2,5378 + 2,7536 - 2,9499 = 2,3415. \quad (28)$$

Ищем в таблице ближайшее к 3415 меньшее значение мантиссы: оно равно 3404 и соответствует числу 219. Следующее значение мантиссы, соответствующее числу 220, равно 3424. Поскольку 3415 лежит посередине между 3404 и 3424, мы можем заключить, что число, логарифм которого равен 2,3415, лежит где-то посередине между 219 и 220, т. е. приблизительно равно 219,5. Это наилучший ответ, который можно получить с помощью четырехзначных таблиц логарифмов.

Заметьте, что процесс *интерполяции*, с помощью которого мы выбрали значение между 219 и 220, позволяет получить на одну значащую цифру больше. Если вы выполните указанные операции вручную или на калькуляторе с точностью до восьми значащих цифр, то получите 219,54545. В наши дни карманных

калькуляторов и настольных компьютеров таблицы логарифмов используются гораздо реже, чем раньше. Тем не менее читателю будет полезно выполнить несколько примеров с использованием таблицы логарифмов, чтобы почувствовать, как работают логарифмы. Более того, по причинам, которые выяснятся в дальнейшем, часто оказывается полезным знать, что такое логарифм числа сам по себе.

ЛОГАРИФМЫ И ОЧЕНЬ МАЛЫЕ ЧИСЛА

Вернемся к показательной форме числа и рассмотрим, что происходит в том случае, когда число близко к единице. Если $y = a^x$ и $y = 1$, то, как мы видели, $x = 0$. Ясно, что при очень малом x число y будет превышать единицу на очень малую величину. Чем меньше x , тем ближе к единице величина y . Возникает естественный вопрос, существуют ли другие соотношения между переменными, обладающие этим свойством. Простейшее подобное соотношение таково:

$$y = 1 + x. \quad (29)$$

В этом случае при стремлении x к нулю y также стремится к единице. При малом x величина y незначительно превышает единицу. Поэтому запишем произвольно

$$a^x = 1 + x. \quad (30)$$

Обе стороны этого соотношения стремятся к единице при x , стремящемся к нулю. Какое значение a удовлетворяет уравнению (30) наилучшим образом при малых x ? Разрешим это уравнение относительно a :

$$a = (1 + x)^{1/x} \quad (31)$$

и посмотрим, к какому значению стремится правая часть (31) при очень малых x . Сразу же очевидно, что в (31) нельзя положить $x = 0$, так как неизвестно, как вычислить единицу, возведенную в бесконечную степень. Вместо этого составим таблицу значений a , когда x принимает малые значения по обе стороны от нуля.

x	$(1 + x)^{1/x}$	$=$	a
1,0	2^1		2,00
0,1	$1,1^{10}$		2,59
0,01	$1,01^{100}$		2,70
-0,01	$0,99^{-100}$		2,73
-0,1	$0,9^{-10}$		2,87

Ясно, что при $x = 0$ значение a лежит между 2,70 и 2,73. Подробные вычисления показывают, что предельное значение $(1+x)^{1/x}$ при x , стремящемся к нулю, равно 2,71828183 Это число, подобно числу π — отношению длины окружности к ее диаметру, не выражается в виде конечной десятичной дроби. Оно обозначается буквой e и является основанием *натуральных* логарифмов, которые называются также *неперовыми* в честь придумавшего их шотландского математика Джона Непера. В силу способа, с помощью которого мы нашли значение e , это число является наилучшим выбором основания a , обеспечивающим выполнение равенства (30) при малых x . Следовательно, можно написать

$$e^x = 1 + x \quad (32)$$

и быть уверенным, что это соотношение является хорошим приближением при малых x . Оно становится точным в пределе, когда x стремится к нулю. В логарифмической форме записи (32) имеет вид

$$\log_e (1 + x) = x = \ln (1 + x). \quad (33)$$

Здесь использовано обычное обозначение $\ln$ (по первым буквам «логарифм натуральный») для $\log_e$. Соотношение (33) является самым важным для наших целей результатом этого экскурса в страну логарифмов. Оно показывает, что любое малое число x можно заменить натуральным логарифмом $(1+x)$ и наоборот. Такая замена оказывается очень полезной, как видно из содержания гл. 4.

Для обычных вычислений натуральные логарифмы менее удобны, чем десятичные. Поэтому таблицы натуральных логарифмов встречаются реже. Но натуральный логарифм легко получить из десятичного. Вспомним, что если $y = e^x$, то $\ln y = x$ и $\lg y = x \lg e = (\ln y) (\lg e)$. Поэтому

$$\ln y = (1/\lg e) \lg y = 2,303 \lg y. \quad (34)$$

Читатель может развлечься, проверив этот результат по таблице логарифмов.

Таблица четырехзначных логарифмов приведена на стр. 308—310.

Четырехзначные логарифмы

<i>N</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	037
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	075
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529
18	2533	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522

Продолжение таблицы

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025

<i>N</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996

Из книги: *R. N. Smith, C. Pierce, Solving General Chemistry Problems*, 5th ed. Copyright © 1980 by W. H. Freeman and Company.

III. ВСЕ ИМЕЕТ ЭНТРОПИЮ

В гл. 12 мы установили, что для систем, подчиняющихся уравнению состояния $pV = nRT$, можно написать $dS = \delta q/T$, где T — абсолютная температура (по Кельвину или Рэнкину) системы в момент передачи малого количества теплоты δq между системой и средой (или другой системой). Это выражение предполагает, что *температура однородна, т. е. одинакова во всей системе*. В противном случае нельзя приписать величине T определенное значение. В свою очередь однородность температуры означает, что скорость передачи теплоты δq должна быть очень малой, т. е. процесс должен быть *обратимым* по отношению к системе (но не обязательно по отношению к среде).

В сущности соотношение $dS = \delta q/T$ указывает на существование функции состояния — энтропии S , дифференциал dS которой является точным (или полным). Характерное свойство величин, которые являются параметрами или функциями состояния (и соответственно дифференциалы которых являются полными), заключается в том, что определенный интеграл от дифференциалов таких величин равен просто разности значений этих величин в конечном и начальном состоянии системы и не зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное. Напротив, определенный интеграл от *неполного* дифференциала, вообще говоря, существенно зависит от пути интегрирования. Напомним, что подобным образом первое начало $dE = \delta q - \delta w$ указывает на существование функции состояния — энергии E — и определяет полный дифференциал dE через разность неполных дифференциалов количества теплоты δq и работы δw . Существование энергии и тот факт, что ее дифференциал является полным, оказались очень полезными при использовании первого начала для термодинамического анализа различных проблем. Существование энтропии, дифференциал которой является полным, также оказывается весьма полезным в термодинамическом анализе.

В гл. 12 мы утверждали, что энтропия существует и определяется соотношением $dS = \delta q/T$ для *любых* систем, а не только

для подчиняющихся уравнению состояния $pV = nRT$. Как можно обосновать это утверждение? Прежде всего напомним, как было выведено соотношение $dS = \delta q/T$ для случая идеального газа. Для 1 моль такого газа, покоящегося в собственной системе отсчета, первое начало можно записать в виде

$$\delta q = dU + \delta w = C_V dT + p dV = C_V dT + RT dV/V, \quad (1)$$

где dU — дифференциал внутренней энергии и C_V — молярная теплоемкость при постоянном объеме. Разделив обе стороны соотношения (1) на T , получим

$$\delta q/T = C_V dT/T + R dV/V.$$

Интегрирование от начального состояния 1 до конечного состояния 2 дает

$$\int_1^2 \delta q/T = C_V \ln(T_2/T_1) + R \ln(V_2/V_1). \quad (2)$$

Значение $\int_1^2 \delta q/T$ определяется только значениями T и V в начальном и конечном состояниях. Поэтому оно не зависит от пути, т. е. от конкретного выбора последовательности состояний, которые проходит система между состояниями 1 и 2. Таким образом, $\delta q/T$ является полным дифференциалом dS величины, которая обладает всеми свойствами функции состояния. Мы называем эту величину **энтропией** и обозначаем ее буквой S . Следовательно, можно записать

$$\int_1^2 \delta q/T = \int_1^2 dS = S_2 - S_1.$$

Эквивалентное доказательство того, что $\delta q/T$ есть полный дифференциал, даст рассмотрение циклического процесса, в котором начальное и конечное состояния совпадают. Оба члена в правой части уравнения (2) обращаются в нуль, так что

$$\oint \delta q/T = \oint dS = 0.$$

Если значение интеграла для циклического процесса равно нулю, подынтегральное выражение, в данном случае $\delta q/T$, является полным дифференциалом, в данном случае dS .

Теперь рассмотрим поведение произвольной системы A в произвольном процессе. Потребуем, чтобы система A в этом процессе взаимодействовала посредством передачи теплоты и совершения работы только с системой I , представляющей собой иде-

альный газ. Это не налагает ограничений на систему А, поскольку на свойствах системы никак не сказывается природа того, что находится по другую сторону ее границы. Если система А совершает работу, она может с таким же успехом сжимать газ, как и поднимать груз или заряжать батарею. Механическое взаимодействие системы с окружением может приводить вне системы к различным наблюдаемым следствиям, но, как было показано в гл. I, любое из них можно свести к поднятию груза или сжатию газа. Аналогично природа партнера, участвующего в теплообмене с системой, также не существенна. Поведение системы определяется только тем, получает или теряет она энергию за счет передачи теплоты; системе безразлична природа того, что находится вне ее границы.

Наложим еще одно условие. Потребуем, чтобы температура системы I всегда была равна температуре системы А. Этому условию легко удовлетворить. В системе А имеется термометр, определяющий ее температуру в каждый момент времени. Между системой I и третьей системой (системой 3) допускается обратимое адиабатическое механическое взаимодействие. Система 3 может производить, поглощать и сохранять механическую энергию; например, это может быть пружина или устройство из грузов и блоков. Таким образом, как только температура системы А начинает подниматься выше температуры системы I, мы с помощью системы 3 подвергнем систему I адиабатическому сжатию и повысим ее температуру. Наоборот, если температура системы А начинает опускаться ниже температуры системы I, мы охладим систему I за счет совершения ею адиабатической работы над системой 3. Иначе говоря, с помощью обратимого адиабатического механического взаимодействия между системами I и 3 можно во время любого процесса поддерживать одинаковую температуру систем А и I.

Описанная ситуация схематически представлена на рис. III. I. (Индексы А, I и 3 относятся соответственно к произвольной системе А, системе I, представляющей собой идеальный газ, и накопителю механической энергии (системе 3).) Двойной индекс указывает, между какими системами происходит взаимодействие. Так, δw_{13} означает количество энергии, которое получает или теряет система I за счет механического взаимодействия с системой 3 (т. е. взаимодействия посредством совершения работы). Символ δq_{A1} означает количество энергии, которое получает или теряет система А за счет теплообмена с системой I. Ясно, что величина работы или количество теплоты, полученное в данном взаимодействии одной системой, равно по величине, но противоположно по знаку соответствующему количеству, полученному партнером в этом взаимодействии. Например, $\delta q_{A1} = -\delta q_{1A}$.

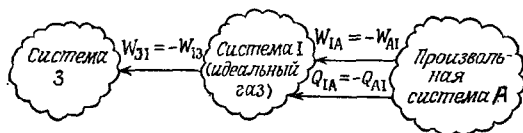


Рис. III. 1. К доказательству того, что энтропия является функцией состояния. Доказательство проводится в 6 этапов:

1. В каждый момент $T_I = T_A$, поэтому в конце цикла системы А имеем $\Delta T_A = \Delta T_I = \Delta U_I = \Delta E_I = 0$.
2. $\Delta E_A = \Delta E_{AI} = 0 = \Delta E_I$; следовательно, $\Delta E_{3I} = \Delta E_I = 0$.
3. Так как системы 3 и А совершают циклы, все их параметры и координаты принимают в конце свои исходные значения. Следовательно, параметры системы I не меняются; $\Delta V_I = \Delta T_I = \Delta U_I = 0$, т. е. система I совершает цикл.
4. Для циклического процесса в идеальном газе $\oint \delta q_{IA}/T = 0$.
5. Так как $\delta q_{AI} = -\delta q_{IA}$ и $T_A = T_I$, имеем $\oint (-\delta q_{AI}/T) = 0 = \oint \delta q_{AI}/T$.
6. Следовательно, $\delta q_{AI}/T = dS_A$ представляет собой полный дифференциал.

Пусть теперь система А совершает произвольный циклический процесс, причем, конечно, начальное и конечное состояния одинаковы. Для такого процесса, согласно первому началу, $\oint dE = 0$. Поскольку $dE = \delta q - \delta w$, имеем

$$\oint \delta q_{AI} - \oint \delta w_{AI} = 0.$$

Но, как было отмечено, $\delta q_{AI} = -\delta q_{IA}$ и $\delta w_{AI} = -\delta w_{IA}$. Следовательно, с точки зрения системы I

$$\oint (-\delta q_{IA}) - \oint (-\delta w_{IA}) = 0 = \oint \delta q_{IA} - \oint \delta w_{IA}.$$

Это означает, что никакой энергии от системы А к системе I не передается. Более того, поскольку $T_I = T_A$ в каждый момент времени и поскольку T_A имеет в конце цикла свое исходное значение, температура T_I также должна остаться равной своему исходному значению. Внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры. Поэтому энергия системы I примет свое исходное значение после того, как система завершит цикл. Следовательно, между системой I и 3 также не может быть никакой результирующей передачи энергии, и в конце цикла энергия системы 3 примет свое первоначальное значение.

Поскольку между системой 3 и системой I может осуществляться только механическое взаимодействие, т. е. взаимодействие посредством работы, возвращение энергии системы 3 к своему исходному значению означает, что система 3 не может совершить никакой результирующей работы сжатия над системой I и, следовательно, не может изменить ее объем. Но система A, окончив цикл, также возвращается в свое исходное состояние. Ее объем и все координаты, определяющие ее положение, должны иметь свои начальные значения. Отсюда следует, что система A также не может изменить объем системы I. Таким образом, T_I и V_I имеют в конце свои начальные значения, так что система I также совершает цикл. Итак, в результате произвольного циклического процесса в системе A в системах I и 3 также совершаются циклические процессы.

В каждый момент цикла температура системы A и системы I одинакова, так что $\delta q_{IA}/T = -\delta q_{AI}/T$. Но, как мы уже показали для идеального газа, $\oint \delta q/T = 0$ для любого цикла. Поэтому

$$\oint \delta q_{IA}/T = \oint -\delta q_{AI}/T = 0 = \oint \delta q_{AI}/T.$$

Следовательно, величина $\delta q_{AI}/T$ должна быть полным дифференциалом. Но, как уже отмечалось, поведение системы A не зависит от особенностей конкретного партнера, с которым она может обмениваться теплотой и работой. Поэтому для *любой* системы при *любом* обратимом теплообмене (обратимом в том смысле, что температура системы в каждый момент времени должна быть однородной, т. е. определяться одной величиной T) имеем

$$\delta q_A/T = dS_A.$$

Так как никаких ограничений на структуру или состав системы A наложено не было, отсюда следует искомым вывод: для любой системы можно определить функцию состояния — энтропию — и вычислить ее изменения.

Доказательство, которое читателю пришлось преодолеть, хотя не сложно по существу, но довольно длинно и несколько запутанно. Чтобы качественно пояснить последовательность соображений, приведем здесь краткое повторение основных этапов этого вывода:

1. Мы рассматриваем произвольную систему, совершающую произвольный циклический процесс, в течение которого она взаимодействует посредством теплообмена и совершения работы только с системой, состоящей из идеального газа.
2. Система, представляющая собой идеальный газ, взаимодействует с третьей системой путем совершения адиабати-

ческой обратимой работы, благодаря чему температура идеального газа поддерживается равной температуре произвольной системы в любой момент времени. Таким образом, к концу цикла произвольной системы система, представляющая собой идеальный газ, также совершает цикл, поскольку ее параметры, в том числе температура, а следовательно, энергия принимают свои начальные значения.

3. Если система, представляющая собой идеальный газ, совершает цикл, то $\oint \delta q/T = 0$, так что величина $\delta q/T$ должна быть равна полному дифференциалу функции состояния. Поскольку величина $\delta q/T$ для идеального газа в любой момент цикла равна величине $—\delta q/T$ для произвольной системы, для последней также $\oint \delta q/T = 0$. Следовательно, для любой системы $\delta q/T$ является полным дифференциалом функции состояния, которую мы называем энтропией, т. е. $\delta q/T = dS$.

IV АТОМНЫЕ МАССЫ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	Символ	Атомный номер	Атомная масса
Азот	N	7	14,0067
Активный	Ac	89	[227]
Алюминий	Al	13	26,9815
Америций	Am	95	[243]
Аргон	Ar	18	39,948
Астатин	At	85	[210]
Барий	Ba	56	137,34
Бериллий	Be	4	9,0122
Берклий	Bk	97	[247]
Бор	B	5	10,811
Бром	Br	35	79,909
Ванадий	V	23	50,942
Висмут	Bi	83	208,980
Водород	H	1	1,00797
Вольфрам	W	74	183,85
Гадолиний	Gd	64	157,25
Галлий	Ga	31	69,72
Гафний	Hf	72	178,49
Гелий	He	2	4,0026
Германий	Ge	32	72,59
Гольмий	Ho	67	164,930
Диспрозий	Dy	66	162,50
Европий	Eu	63	151,96
Железо	Fe	26	55,847
Золото	Au	79	196,967
Индий	In	49	114,82
Иридий	Ir	77	192,2
Иттербий	Yb	70	173,04
Иттрий	Y	39	88,905
Иод	I	53	126,9044
Кадмий	Cd	48	112,40
Калий	K	19	39,102
Калифорний	Cf	98	[251]
Кальций	Ca	20	40,08
Кислород	O	8	15,9994
Кобальт	Co	27	58,9332

Продолжение таблицы

Элемент	Символ	Атомный номер	Атомная масса
Кремний	Si	14	28,086
Криптон	Kr	36	83,80
Ксенон	Xe	54	131,30
Курчатовий	Ku	104	[260]
Кюрий	Cm	96	[247]
Лантан	La	57	138,91
Литий	Li	3	6,939
Лоуренсий	Lw	103	[257]
Лютеций	Lu	71	174,97
Магний	Mg	12	24,312
Марганец	Mn	25	54,9380
Медь	Cu	29	63,54
Менделевий	Md	101	[256]
Молибден	Mo	42	95,94
Мышьяк	As	33	74,9216
Натрий	Na	11	22,9898
Неодим	Nd	60	144,24
Неон	Ne	10	20,183
Нептуний	Np	93	[237]
Никель	Ni	28	58,71
Ниобий	Nb	41	92,906
Нобелий	No	102	[254]
Олово	Sn	50	118,69
Осмий	Os	76	190,2
Палладий	Pd	46	106,4
Платина	Pt	78	195,09
Плутоний	Pu	94	[244]
Полоний	Po	84	[210]
Празродим	Pr	59	140,907
Прометий	Pm	61	[145]
Протактиний	Pa	91	[231]
Радий	Ra	88	[226]
Радон	Rn	86	[222]
Рений	Re	75	186,2
Родий	Rh	45	102,905
Ртуть	Hg	80	200,59
Рубидий	Rb	37	85,47
Рутений	Ru	44	101,07
Самарий	Sm	62	150,35
Свинец	Pb	82	207,19
Селен	Se	34	78,96
Сера	S	16	32,064
Серебро	Ag	47	107,870
Скандий	Sc	21	44,956
Стронций	Sr	38	87,62
Сурьма	Sb	51	121,75
Таллий	Tl	81	204,37
Тантал	Ta	73	180,948
Теллур	Te	52	127,60
Технеций	Tc	43	[99]

Продолжение таблицы

Элемент	Символ	Атомный номер	Атомная масса
Тербий	Tb	65	158,924
Титан	Ti	22	47,90
Торий	Th	90	232,038
Тулий	Tm	69	168,934
Углерод	C	6	12,01115
Уран	U	92	238,03
Фермий	Fm	100	[257]
Фосфор	P	15	30,9738
Франций	Fr	87	[223]
Фтор	F	9	18,9984
Хлор	Cl	17	35,453
Хром	Cr	24	51,996
Цезий	Cs	55	132,905
Церий	Ce	58	140,12
Цинк	Zn	30	65,37
Цирконий	Zr	40	91,22
Эйнштейний	Es	99	[254]
Эрбий	Er	68	167,26
Нильсборий (ганий)	Ha	105	[262]

Атомные массы основаны на стандартном значении массы атома углерода-12 (^{12}C), которая принята равной 12,00000. Для радиоактивных элементов указано массовое число (оно взято в квадратные скобки), которое принято равным массовому числу наиболее распространенного или наиболее стабильного (с максимальным периодом полураспада) из известных изотопов.

Таблица атомных масс взята из книги: *J. Widom, S. Edelstein, Chemistry: An Introduction to General, Organic, and Biological Chemistry*. Copyright © 1981 by W. H. Freeman and Company.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

Приведенные ниже обозначения используются на протяжении всей книги. Если для одной и той же экстенсивной (т. е. зависящей от массы системы) величины указаны прописная и строчная буквы, то прописная относится к одному молю вещества, а строчная — к единице массы (например, к 1 г). По возможности указаны размерности, выраженные через m , l , t и градусы (для температуры).

a	постоянная (для данного газа) в уравнении состояния Ван-дер-Ваальса, учитывающая силы притяжения между молекулами, $l^5/(t^2m)$; ускорение, l/t^2
b	поправочный член в уравнении состояния, учитывающий связанный объем (т. е. объем, занятый молекулами и недоступный для свободного движения других молекул), l^3/m
C	полная теплоемкость, $ml^2/(t^2 \cdot \text{град})$
$^{\circ}\text{C}$	температура по Цельсию, град
C_p, c_p	теплоемкость (молярная или удельная) при постоянном давлении, $l^2/(t^2 \cdot \text{град})$
C_v, c_v	теплоемкость (молярная или удельная) при постоянном объеме, $l^2/(t^2 \cdot \text{град})$
d	полный дифференциал стоящей после символа величины
E	полная энергия, ml^2/t^2
e	основание натуральных логарифмов
F, f	сила, ml/t^2
$^{\circ}\text{F}$	температура по Фаренгейту, град
g	ускорение свободного падения, l/t^2
H, h	энтальпия (молярная или удельная), l^2/t^2
k	постоянная Больцмана, универсальная газовая постоянная в расчете на молекулу, $l^2/(t^2 \cdot \text{град})$
K	кельвин, единица температуры по абсолютной шкале
L, l	длина
m	масса
M	молекулярная масса
n	число молей, число молекул в единице объема

N	число Авогадро (число молекул в 1 моль)
p	давление, $m/(t^2 \cdot l)$
P	вероятность
Q, q	количество теплоты, ml^2/t^2
R	универсальная газовая постоянная, $l^2/(t^2 \cdot \text{град})$
R	температура по Рэнкину (по абсолютной шкале Фаренгейта); редко — температура по Реомюру
S, s	энтропия (молярная или удельная), $l^2/(t^2 \cdot \text{град})$
t	время; температура по шкале Цельсия или Фаренгейта
T	температура по абсолютной шкале
U, u	внутренняя энергия (молярная или удельная), l^2/t^2 ; иногда полная внутренняя энергия, ml^2/t^2
v	скорость, l/t
V, v	объем (молярный или удельный), l^3/m ; иногда полный объем, l^3
W, w	работа, ml^2/t^2
x	любая независимая переменная; иногда расстояние, l
y	любая зависимая или независимая переменная
z	любая зависимая переменная; иногда высота, l
γ	отношение теплоемкостей C_p/C_v или c_p/c_v
δ	бесконечно малое изменение стоящей за символом величины, не являющееся полным дифференциалом
∂	частный дифференциал стоящей за символом величины (изменяется только одна независимая величина, а все другие остаются постоянными)
Δ	конечное изменение или конечная разность стоящей за символом величины
η	коэффициент полезного действия
θ	любая эмпирическая температура, град
π	отношение длины окружности к ее диаметру
ρ	плотность массы, m/l^3

ОТВЕТЫ К УПРАЖНЕНИЯМ

- 1.3. 4 492 000 Дж
- 1.4. 35 942 двигателя
- 2.2. 4,22 К; $-452,1^{\circ}\text{F}$; 7,61 R; 3683 К; 5678°F ; 6138 R
- 2.3. При 233,15 К
- 2.4. 56; 10,7; 60,75; 68,5 мм
- 2.5. 2,310; 631 К
- 2.6. $T_s = 85,83$; $T_{tp} = 62,83$; $t_{tp} = -62,83$
- 2.7. а) 373,15; б) 273,15; в) 546,30; г) $-99\,999\,354$
- 2.8. а) $t = (\mathcal{E} - a)/(b + 100c)$;
 б) $\mathcal{E} = a + b(T - 273,15) + c(T - 273,15)^2$; $\mathcal{E} = a - 273,15b + (273,15)^2c$;
 в) $\theta_{(t = -100)} = 200(1 - 100b/a + 10^4 c/a)$
- 2.9. а) $T_s = 298,52$, $T_i = 218,52$; б) $-218,52$; в) 480,12
- 2.10. $T_i = 73,20$; $T_s = 100$; $T_{mp} = 160,83$
- 3.2. 388 кг; 13,4 кмоль
- 3.3. 1,111 кг/м³
- 3.4. А) 1,203 кмоль/м³, 60,15 кг/м³; Б) 0,581 кмоль/м³, 58,1 кг/м³
- 3.5. Родон > Альфон > Гаммон
- 3.6. 100,2
- 3.7. а) $5,281 \cdot 10^{18}$ кг; б) 3 атм, или 2180 мм рт.ст.; в) 413,6 Па, или 3,103 мм рт.ст.
- 3.8. 1937,2 кг
- 4.1. 636,5 Дж
- 4.2. $6,915 \cdot 10^6$ Дж; $4,988 \cdot 10^6$ Дж
- 4.3. $3,099 \cdot 10^6$ Дж
- 4.4. а) $6,235 \cdot 10^6$ Дж; б) $8,644 \cdot 10^6$ Дж; в) 150 К; $2,494 \cdot 10^6$ Па
- 4.5. $(1,194 + b)$ м³
- 4.6. $2,881 \cdot 10^6$ Дж; $-1,858 \cdot 10^6$ Дж
- 4.7. 2560 Дж
- 4.8. 4304 шара; $6,172 \cdot 10^6$ Дж
- 4.9. 11 810 Дж; 12 355 Дж
- 4.10. 5,44 Вт

- 5.1. $39,5^{\circ}\text{C}$
- 5.2. Слабый кофе при $32,5^{\circ}\text{C}$
- 5.3. $0,146 \text{ кал}/(\text{г}\cdot^{\circ}\text{C})$
- 5.4. $4,25\cdot 10^8 \text{ кг}$; $8,95^{\circ}\text{C}$
- 5.5. $13,333 \text{ кг}$ жидкости и $1,666 \text{ кг}$ пара при 100°C
- 5.6. $0,256 \text{ кал}/(\text{г}\cdot\text{K})$
- 5.7. 18872 ккал ; часть теплоты пошла на нагревание вышедшего наружу воздуха
- 5.8. 2235 K
- 5.9. $aT_1 - b \ln 2$
- 5.10. $68,5^{\circ}\text{C}$
- 6.1. б) 900 K ; в) $0,1 \text{ атм}$; г) $2RT_1$ на первом этапе и $6,9RT_1$ на втором этапе
- 6.2. б): 1) $0,693RT_0$; 2) 0 ; 3) $-RT_0/4$; 4) 0
- 6.3. 900 K
- 6.4. Вдвое больше
- 6.6. б) $3T_1/2$; $3V_1/2$; в) 1 и 2;
г) как холодильник, потому что проходит контур против часовой стрелки; результирующая работа отрицательна;
д) $-0,618RT_1$
- 6.7. $678,6 \text{ K}$
- 7.1. $4,89 \text{ м/с}$
- 7.2. $13,4 \text{ м/с}$; 649 Дж — энергия ядра, 862 Дж — энергия прыгуна больше
- 7.3. в $1,63$ раза, а его скорость больше на $36,3 \text{ м/с}$
- 7.4. $5,87\cdot 10^4 \text{ г}$
- 7.5. $1,18 \text{ л}$
- 7.6. 55 K
- 7.7. $7,5\%$
- 7.8. $4,376 \text{ Дж}$; $0,00104^{\circ}\text{C}$; 45 см
- 8.1. $16\,000R$; $20\,000R$; 0 и $4000R$
- 8.2. а) $1,559\cdot 10^7 \text{ Дж}$; б) $3,118\cdot 10^6 \text{ Дж}$; в) $3,602\cdot 10^5 \text{ Дж}$
- 8.3. а) $2400R = 1,995\cdot 10^4 \text{ Дж}$; б) 1500 K и 125 атм
- 8.4. Нет, так как КПД двигателя больше максимально возможного
- 8.5. а) 1268 Дж ; б) $3,73$
- 8.6. а) $1,227\cdot 10^{12} \text{ Дж}$; б) $2,250\cdot 10^9 \text{ г}$
- 8.7. а) $8,48 \text{ Вт}$; б) стоимость электроэнергии: 2 цента в сутки, льда — 96 центов в сутки
- 8.8. а) 1034 м/с ; б) $54\,550 \text{ м}$
- 8.9. $C_V = BR$; $C_p = (B + 1)R$; $n = (B + 1)/B$
- 8.10. 35 Вт
- 8.11. а) $p_b = p_0/2$; $p_c = p_0$; $V_b = V_c = 2V_0$; $T_b = T_0$; $T_c = 2T_0$;
в) $Q_{ab} = RT_0 \ln(1/2)$; $Q_{bc} = -2RT_0$; $Q_{ca} = 3RT_0$; $W_{ab} =$
 $= RT_0 \ln(1/2)$; $W_{bc} = 0$; $W_{ca} = RT_0$; $W/Q_{\text{погл}} = 0,31$
- 8.12. 36 л

- 10.1. 26 %
 10.2. $-23,8^{\circ}\text{C}$
 10.3. 17°C
 10.4. 13,3 цента
 10.5. 9,32 цента/л
 10.6. 296,2 К
 10.7. 5696 кал/моль; 6,145 атм
 10.8. 637 мм рт. ст.
 10.9. $21,15^{\circ}\text{C}$
 11.1. 6,4 км на 1 л горючего
 11.2. $3075R$; 68 %
 11.3. $1939R$; 65 %
 11.4. $299R$; 7 % (до 75 %)
 11.5. $184R$; 6 % (до 71 %)
 11.6. а) $4T_0$; б) $2,81T_0$; в) $-5,86T_0$; г) $-0,953T_0$; КПД = 77 %
 11.7. б) $Q_{12} = RT_0 \ln 4$; $Q_{23} = -3RT_0/2$; $Q_{34} = (-RT_0/2) \ln 4$; $Q_{41} = 3RT_0/2$; в) КПД = 24 %
 11.8. КПД машины Карно 50 %. Разница возникает из-за необратимости переходов теплоты при изохорических процессах. При работе с накопителем КПД цикла Стирлинга совпадает с КПД цикла Карно
 12.2. а) $-1,287 \cdot 10^{13}$ кал/К; б) $3,2 \cdot 10^{13}$ кал/К; в) $1,912 \times 10^{13}$ кал/К
 12.3. $2,27 \cdot 10^7$ ккал/К
 12.4. $6,666 \cdot 10^8$ Дж/К
 12.5. 1553 кг; -19200 Дж/К; $1,91 \cdot 10^6$ Дж/К; $1,892 \cdot 10^6$ Дж/К
 12.6. 36,7 К; 4831 Дж/К; 5763 Дж/К; 4831 Дж/К ($\Delta S_{\text{рез}} = -5763$ Дж/К)
 12.7. На p — V -диаграмме площадь, ограниченная циклом, соответствует совершенной работе, на T — S -диаграмме — количеству теплоты, перешедшей в работу
 12.9. $Q_{12} = \Delta S_{12} = 0$; $Q_{23} = 4800 R$; $\Delta S_{23} = 3,90 R$; $Q_{34} = \Delta S_{34} = 0$; $Q_{41} = 2400 R$; $\Delta S_{41} = -3,90 R$; $\Delta S_{\text{Вселен}} = 6,4 R$

Страницы, номера которых обозначены жирным шрифтом, содержат основные обсуждения или определения перечисленных понятий.

- Абсолютная температура** 82, 295
Абсолютное давление 47, 201
Авогадро Амадей 60
Авогадро закон 60, 62
Авогадро число 60
Адиабатический процесс: процесс, протекающий в отсутствие теплового взаимодействия 118, 120, **166—169, 188, 221**
Антуана уравнение: логарифм давления пара линейно зависит от обратной абсолютной температуры 211, 216
Атом 61
Атомная масса 61
Атомная теория 61
Атомный номер 61

Барометр 295
Блэк Джозеф 96
Бойль Роберт 57
Бойля закон 57, 58
Больцман Людвиг 284
Британская система единиц 97, 110, 134, 287, 292
Бурдон Эжен 296
Бурдона трубка 296—297
Бэкон Роджер 26

Ван-дер-Ваальс Ян Дидерик 67, 69, 70
Ван-дер-Ваальса постоянные 69
Ватт 293
Вес 291
Взаимодействие: то, что происходит между системой и ее окружением, если наблюдаемому изменению в системе (окружении) соответствует наблюдаемое изменение в ее окружении (системе) **20, 31, 95—96, 181, 242, 262**
Внутренняя энергия (U): энергия, связанная с тепловым взаимодействием; ее изменения проявляются как изменения температуры или количества вещества, находящегося в данном фазовом состоянии (твердом, жидком или газообразном) 143, 146, 181, 185, 254
Время 287
Второе начало термодинамики: все спонтанные процессы протекают в таком направлении, что приводят к росту энтропии; энтропия любой изолированной системы может только расти или оставаться постоянной **128, 130, 137, 155, 173, 264, 273**

Газовые законы 57, 58, 62
Газовый термометр 41—44, 48
Галилей Галилео 36
Гей-Люссак Жозеф Луи 41, 58, 59

Герон Александрийский 24, 27*Гиббс Джозайя Уиллард* 21

Градиент 195

Грамм 289

Граница: воображаемая поверхность, разделяющая систему и ее окружение 22, 52, 73*Гук Роберт* 28*Дальтон Джон* 61, 133

Двигатели

Внутреннего сгорания: тепловая машина, источником теплоты в которой служит процесс горения топлива внутри двигателя; рабочим телом являются газообразные продукты горения 218, 235**Дизеля:** любой двигатель внутреннего сгорания, в котором адиабатическое сжатие повышает температуру воздуха настолько, что при впрыскивании топлива оно воспламеняется самопроизвольно 227, 235**с искровым воспламенением** 219**тестовый:** двигатель внутреннего сгорания с искровым воспламенением с изменяемой степенью сжатия, используемый для определения октанового числа топлива 25**Двигатель:** устройство, превращающее различные виды энергии в механическую работу 24, 113, 191, 193, 218*Джоуль Джеймс Прескотт* 46, 108, 133, 134, 154, 254

Джоуль (единица работы) 77, 78, 90, 135, 293

Дизель Рудольф 227, 235*Дизеля цикл* 227—231Дина (10⁻⁵ Н) 291

Динамическая теория теплоты 104

Дифференциал 240, 261

Диффузия 267

Длина 53, 288

Дэви Хэмфри 105, 107**Закон идеального газа** 62, 85, 163, 245**Закон охлаждения** 101**Идеальный газ:** газ, подчиняющийся уравнению состояния $pV = nRT$ 63—64, 74, 168

Избыточная теплота 193, 215

Избыточное давление 82, 295

Изобара 165

Изобарический процесс 80, 164, 186

Изолированная система: система, не испытывающая никаких взаимодействий со средой 139, 273

Изотерма 58

Изотермический процесс: процесс, происходящий при постоянной температуре 84, 87, 187, 251

Изотермическое расширение и сжатие 84—91, 118—120, 251

Изотоп 61

Изохора 165

Интегрирование 84, 91

Ион 61

Калория 97, 110, 135, 182
средняя 98*Карно Сади* 108, 113—116, 137, 217**Карно цикл:** циклический процесс, состоящий из последовательности изотермических и адиабатических расширений и сжатий, в результате которого система возвращается в исходное состояние 116—122, 130, 169—176, 190, 202, 206

Каталитические глушители 232—233

Кельвин (Томсон Уильям) 46, 136, 154**Кельвина — Планка формулировка второго начала термодинамики:** невоз-

- можен процесс, единственным результатом которого было бы получение работы за счет отбора теплоты от нагревателя 279
- Кельвина* шкала 47, 48, 201
- Килограмм 289
- Кинетическая энергия: энергия $mv^2/2$, которой обладает движущаяся масса 77, 139, 150
- Клапейрон Бенуа Поль Эмиль* 210
- Клапейрона** уравнение: уравнение, связывающее изменения температуры и давления равновесных фаз с тепловым взаимодействием и изменением объема при фазовом переходе 210, 215
- Клаузиус Рудольф* 66, 136, 155, 274, 279
- Клаузиуса — Клапейрона** уравнение: логарифм давления паров обратно пропорционален температуре (модификация уравнения *Клапейрона* для равновесной системы жидкость — пар), см. *Антуана* уравнение 211, 216
- Клаузиуса** уравнение состояния: уравнение состояния газа, учитывающее конечный объем молекул 66, 69, 70
- Клаузиуса** формулировка второго начала термодинамики: переход теплоты от тела с более низкой температурой к телу с более высокой не может быть единственным результатом циклического процесса 279
- Кондиционирование воздуха 196
- Консервативная** система: система, в которой энергия не рассеивается и не деградирует; преимущественно — механическая система без трения 139, 140, 150
- Коэффициент полезного действия (КПД) 122, 173, 192, 222
- максимально возможный 173
- цикла *Дизеля* 227—231
- цикла *Карно* 125, 189
- цикла *Отто* 222—223
- Критическая изотерма 67
- Лавуазье Антуан* 61, 105
- Лейбниц Вильгельм* 28
- Литр 289
- Логарифм натуральный 85—86, 307
- Логарифмы 85—86, 301—307
- таблица 308—310
- Манометр 294
- Мариотт Эдм* 59
- Масса 53, 291
- Маятник 56—57
- Международная практическая температурная шкала 44, 45, 48
- Международная система единиц (СИ) 73, 287
- Метр 288
- Метрическая система 73, 287
- Механика**: раздел науки, изучающий движение масс и их реакцию на действие сил 53, 139
- Механические системы**: системы, которые могут быть полностью описаны с помощью соотношений между длиной, массой и временем 90, 146, 150, 287
- МКС (метр — килограмм — секунда) 73, 288
- Молекула 59
- Молекулярная масса 60, 74
- Моль 60, 74
- Молярная теплоемкость 98
- при постоянном давлении 164
- при постоянном объеме 157, 164
- Мощность**: работа, совершаемая в единицу времени 31, 218, 293
- Независимость от пути**: характерное свойство величин, именуемых параметрами; они не зависят от предыстории системы 239, 253—254

Непер Джон 307

Нулевое начало термодинамики: два тела, находящиеся в тепловом равновесии с неким третьим, будут находиться в равновесии и между собой 40, 48, 128, 264

Ньюкомен Томас 28

Ньютон Исаак 38, 100

Ньютон (единица силы) 90, 291

Обратимый процесс 79, 129, 144, 247, 271

Оксид азота 231

Октановое число 225—228, 234

Осмотическое давление 268

Отто Николаус 220

Отто цикл 219—223

Охлаждение за счет работы 34, 173, 174, 196

Папен Дени 28

Параметр: величина (длина, масса, давление, температура, объем), которая характеризует состояние системы и определяется путем измерений; дифференциал параметра является полным дифференциалом 53, 73, 180, 238, 260

Паровая машина 37, 113

Паундаль (0,138255 Н) 292

Первичный двигатель 31, 32

Первое начало термодинамики: любая система обладает неким свойством — энергией, которая сохраняется и которая может быть передана системе или отдана ею посредством каких-либо тепловых или механических взаимодействий 128, 136, 145—147, 150, 154, 157, 184, 264

Поршень 78, 114, 119, 219, 257

Потенциальная энергия: энергия, которой обладает тело благодаря своему положению (а не движению) в поле сил 139, 150

Правило тепловой машины (ПТМ):

КПД любой тепловой машины меньше единицы по крайней мере на величину, равную отношению температур холодильника и нагревателя 190, 191—209, 218, 265, 277 и абсолютная шкала температур 201—204

и автомобили 218, 231—234

и ледники 205—209

и тепловое загрязнение 192—196

и тепловые насосы 198—201

и теплые фронты 197—198

Процесс при постоянном давлении 79, 168, 186

Работа (W): взаимодействие системы со средой, единственным результатом которого может быть поднятие груза; в системе с постоянной массой — любое взаимодействие, кроме теплового 17—29, 34, 140, 183, 292 и цикл *Карно* 169—176 механическая 76—78, 90 расширяющегося газа 78—82

Работа, связанная с изменением объема: работа, выполняемая веществом (или над ним) при изменении его объема 80

Равновесие 20, 81, 273

Ракета 26

Расширение 78, 82, 162, 166, 257

Резервуар (термостат) 118

Реомюр Рене Антуан 38

Роша Альфонс Бо де 219—220

Румфорд (Томпсон Бенджамин) 104—106, 107, 110

Сантиметр 288

Связанный объем 66

СГС (сантиметр — грамм — секунда) 73, 288

Секунда 287

Сжатие 219

- СИ (международная система единиц) 287
- Сила:** механическая величина, имеющая размерность массы, умноженной на ускорение 20, 290
- Система:** четко определенная часть Вселенной, являющаяся объектом термодинамического анализа 22, 52, 73, 180
- Скорость 290
звук 108
- Слаг (14,5939 кг) 292
- Соединение 62
- Состояние:** условия, в которых находится система; определяется значениями всех его параметров 53, 73, 180
- Спонтанный (самопроизвольный) процесс 270, 273
- Среда** — часть Вселенной, не входящая в систему 21, 73
- Степень сжатия 222, 235
- Стирлинга цикл 237
- Стук двигателя 224, 235
- Сублимация 210
- Сэвери Томас* 27
- Такты работы двигателя 219
- Температура 34, 48, 54—56, 120
- Теория теплорода 102, 110, 116
- Тепловая машина 30, 32, 129, 192, 218
- Тепловое загрязнение 192—196
- Тепловое равновесие 19, 31, 39
- Тепловой насос:** машина, берущая теплоту от более холодного тела и передающая ее более теплему посредством совершения работы 124, 198—201, 215
- Теплоемкость (C):** отношение количества теплоты к вызванному им изменению температуры, обычно при постоянном объеме (C_V) или постоянном давлении (C_p) 96, 98—99, 157, 164, 186
- Теплоизолятор 16, 20, 32, 182, 204
- Теплород:** невесомая жидкость, представление о которой использовали ученые прошлого, объясняя тепловые явления на основе аналогии с потоком жидкости 102, 116
- Теплота (Q):** взаимодействие между системой и окружением, не являющееся работой; то, что происходит между двумя телами, находящимися в контакте и имеющими различные температуры 15, 19, 31, 94—100, 109, 174, 215
- Теплота фазового перехода** (скрытая теплота): количество теплоты, которое поглощается или выделяется при изотермическом переходе вещества из одной фазы в другую 97
- Термодинамика:** отрасль науки, изучающая соотношения между теплотой и работой 38 (и вся остальная книга!)
- Термодинамическая вероятность 284
- Термодинамическое равновесие 273
- Термоизолятор 16, 19
- Термометр 35, 36—38, 215
- Термометрия 34
- Термометр сопротивления 45
- Термопара 45, 56
- Томпсон Бенджамин (Румфорд)* 104—106, 107, 110
- Томсон Уильям (Кельвин)* 46, 154
- Торр 298
- Точка замерзания воды 42, 46
- Точка кипения 42, 44, 45
- Третье начало термодинамики:** энтропия идеального кристалла при температуре абсолютного нуля равна нулю 286
- Тройная точка 46, 47
- Троутон Фредерик* 250
- Троутона правило* 250
- Турбина 28—29
- Уатт Джеймс* 28—29
- Удельная теплоемкость 98

- при постоянном давлении 161
 при постоянном объеме 159, 164
- Удельное свойство:** значение параметра в расчете на единицу массы 98, 110
- Универсальная газовая постоянная (R):** универсальный коэффициент пропорциональности, равный pV/T на 1 моль для всех газов в пределе очень низких давлений 63, 64, 82
- Уравнение состояния:** алгебраическое соотношение между параметрами системы 59, 65—70, 74, 181
 вириальное 71
 в явном виде 71
- Ускорение:** скорость изменения скорости 138, 142, 290
- Фарадей Майкл** 134
Фаренгейт Габриэль 37—38, 48
Флорентийский термометр 38
Фунт массы 292
Фунт-сила 292
Фут 289
Фут — фунт — секунда 73, 289
- Холодильник** 124, 174, 195
Холодильный коэффициент: отношение количества теплоты к затраченной работе в холодильниках и тепловых насосах 174, 189
- Цельсий Андерс** 39
Цельсия шкала 39
- Циклический процесс:** последовательность изменений, в результате которой система возвращается в исходное состояние 114, 129, 146
- Шарль Жак Александр Цезар** 41, 58
Шарля закон: объем газа при постоянном давлении линейно зависит от температуры (более известен как закон Шарля — Гей-Люссака) 58, 59
- Шварц Бертольд** 26
- Шкала идеального газового термометра** 48, 63
- Эквивалентность теплоты и работы** 131—135, 137, 150, 184
- Электрическая энергия** 30, 191
- Энергия (E):** сохраняющееся свойство системы; ее существование постулируется первым началом термодинамики 136, 139, 145, 146, 150, 151, 184, 261
 внутренняя 143, 145, 184, 185, 254
 кинетическая 139, 140
 полная 145, 146
 потенциальная 139, 140
 упругой деформации 139, 140
- Энтальпия (H):** параметр системы, изменение которого между двумя состояниями равно количеству теплоты, затрачиваемому на эти изменения при постоянном давлении 165, 186, 207, 215
- Энтропия (S):** свойство системы, характеризующее ее способность к самопроизвольному изменению 238, 247, 249—257, 261, 266—272, 279
 и второе начало термодинамики 272—277
- Эолипил** 24, 30
- Ярд** 289

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА	5
ПРЕДИСЛОВИЕ	9
ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА	11
1. ПЕРВЫЕ ШАГИ	15
Горячее и холодное	15
Преобразование работы в теплоту	17
Теплота и работа — не одно и то же	19
В действие вступает грек Герон	24
Сначала возникло огнестрельное оружие	25
Вновь о паре	26
Краткие выводы	31
Упражнения	32
2. НАСКОЛЬКО ГОРЯЧО ГОРЯЧЕЕ!	34
Степень нагретости, определяемая на ощупь	34
Первые термометры	36
Что же такое температура?	39
Газовые термометры	41
Международная шкала температур	44
Краткие выводы	47
Упражнения	49
3. СИСТЕМЫ, ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ И СОСТОЯНИЯ	52
Специальные значения некоторых общих терминов	52
Почему температура входит в рассмотрение?	55
Соотношения, в которые входит температура	57
Моли и молекулы	59
Атомная теория: краткий обзор	61
Закон идеального газа	62
Другие уравнения состояния	65
Уравнения состояния в вириальной форме	71
Некоторые типичные задачи	71
Краткие выводы	73
Упражнения	74
4. ВНОВЬ О РАБОТЕ	76
Общее определение механической работы	76
Работа при расширении газа	78
Работа при изменении давления	82
Кратко о логарифмах	85
Вновь об изотермическом расширении	87
Пример	89

Краткие выводы	90
Упражнения	91
5. БОЛЕЕ ПОДРОБНО О ТЕПЛОТЕ	94
Теплообмен — это процесс	94
Сколько теплоты передается?	96
Что вызывает теплообмен?	100
Концепция теплорода и сверлильный станок Румфорда	104
Граф Румфорд	104
Примеры решения задач	108
Краткие выводы	109
Упражнения	110
6. У ИСТОКОВ АНАЛИЗА ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	113
Это не игрушка, это машина	113
Понятие цикла	114
Сад Карно: великий сын знаменитого отца	115
Знаменитый цикл Карно	117
Следствия взаимосвязи процессов в цикле Карно	124
Тепловые машины и второе начало термодинамики	127
Пример	129
Краткие выводы	129
Упражнения	130
7. ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ ТЕПЛОТЫ И РАБОТЫ И ИХ СВЯЗЬ С ЭНЕРГИЕЙ	133
Смена декораций: оборудование для пивоварения	133
Механика и происхождение понятия энергия	138
Работа и консервативные системы	140
Выход за рамки механики	142
Теперь добавим теплоту	145
Другие виды энергии	147
Примеры	149
Краткие выводы	150
Упражнения	152
8. РАЗРЕШЕНИЕ ОДНОЙ «ДИЛЕММЫ»	154
Одновременно в разных странах	154
Новый взгляд на некоторые давно известные факты	156
Нагревание при постоянном давлении	161
Работа без теплообмена — адиабатическое расширение и сжатие	166
Цикл Карно с новой точки зрения	169
Пример	176
Краткий вывод	177
Упражнения	177
9. ИТАК, ЧТО НАМ ИЗВЕСТНО!	180
10. ПТМ МОЖЕТ МНОГОЕ РАССКАЗАТЬ	191
ПТМ на электростанции	191
ПТМ и наука	201
Примеры	212
Краткие выводы	214
Упражнения	216
11. ПТМ И АВТОМОБИЛЬНЫЙ ДВИГАТЕЛЬ	218
Цикл Отто, или двигатель с искровым воспламенением	219
Игра с октановым числом	224
Послушный двигатель Дизеля	227

КПД и окружающая среда	231
Пример	234
Краткие выводы	234
Упражнения	236
12. ПОЗНАКОМИМСЯ С ЭНТРОПИЕЙ	238
Параметры и взаимодействия	238
Еще о связи параметров и взаимодействий	244
Вычисление изменения энтропии в некоторых случаях	249
К вопросу о независимости от пути	253
Дополнительное упражнение	257
Краткие выводы	260
Упражнения	262
13. ВСЕ КОНЧАЕТСЯ ЭНТРОПИЕЙ	264
В поисках красоты	264
Изменения энтропии в изолированных системах	266
Энтропия и второе начало термодинамики	272
Связь между различными формулировками второго начала термодинамики	277
Сущность энтропии	279
Порядок и хаос	282
Приложения	287
I. МЕХАНИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ — ЕДИНИЦЫ И ИЗМЕРЕНИЕ	287
Время	287
Длина	288
Масса	289
Сила	290
Производные единицы	292
II. ПУТЕВОДИТЕЛЬ ПО СТРАНЕ ЛОГАРИФМОВ	301
Что такое логарифмы?	301
Использование логарифмов	302
Логарифмы и очень малые числа	306
III. ВСЕ ИМЕЕТ ЭНТРОПИЮ	311
IV. АТОМНЫЕ МАССЫ ЭЛЕМЕНТОВ	317
СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ	320
ОТВЕТЫ К УПРАЖНЕНИЯМ	322
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ-СЛОВАРЬ	325

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛИ

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, изд-во «Мир»

Джон Б. Фен

МАШИНЫ, ЭНЕРГИЯ, ЭНТРОПИЯ

Ст. научн. редактор И. Г. Нахимсон
Мл. редактор И. А. Зиновьева
Художник Б. П. Кузнецов
Художественный редактор В. Б. Прищепа
Технический редактор В. П. Сизова
Корректор В. И. Постиова

ИБ № 5365

Сдано в набор 28.01.85. Подписано к печати 13.09.85. Формат 60×90¹/₁₆.
Бумага типографская № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая.
Объем 10,5 бум. л. Усл. печ. л. 21,0. Уч.-изд. л. 20,07. Усл. кр.-отт. 21,0.
Изд. № 2/3845. Тираж 12 500 экз. Зак. № 497. Цена 1 р. 70 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

129820, Москва, И-110, ГСП. 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового
Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга»
им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комите-
те СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052
г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.